N° d'ordre : 145

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Henry GASPAROUX

1re Thèse - Contribution à l'Étude du processus de Graphitation.

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 5 Mai 1965, devant la Commission d'Examen

M. GAY, Professeur . . . . . PRÉSIDENT

M. MÉRING, Directeur de Recherches au C. N. R. S. . .

M. PACAULT, Professeur, Membre Correspondant de l'Institut } EXAMINATEURS

M. MARCHAND, Professeur . . . . . }

1965

UNIVERSITE
de
BORDEAUX

FACULTE des SCIENCES

DOYEN HONORAIRE M. BRUS

DOYEN M. CALAS

PROFESSEURS HONORAIRES

MM.	DAURE	Recteur honoraire de l'Académie de Caen
	KASTLER	Professeur à la Sorbonne
	QUELET	Professeur à la Sorbonne
	PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mle	JOSIEN	Professeur à la Sorbonne

PROFESSEURS

MM.	DANGEARD	Botanique
	GENEVOIS	Chimie biologique et Physique végétale
	MILLOUX	Calcul infinitésimal
	CAU	Physique expérimentale
	BRUS	Chimie
	AVEL	Zoologie et physiologie animale
	ROUSSET	Physique générale
	ROGER	Mécanique rationnelle
	WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
	DUFRESNOY	Mathématiques générales
	LAFON	Physiologie générale
	BOUNHIOL	Biologie animale
	SERVANT	Physique
	CALAS	Chimie organique
	GAY	Minéralogie
	LAMARE	Géologie (remplacé par M. EMBERGER)
	PACAULT	Chimie physique
	SCHOELLER	Géologie
	DAVID	Biologie végétale
	COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
	CAMBAR	Biologie animale
	VIGNEAUX	Géologie
	PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
	RISS	Mathématiques
	GUIZONNIER	Physique
	DIEUZEIDE	Biologie générale
	HAGET	Zoologie expérimentale
	SEMIROT	Astronomie
	CHASTEL	Physique nucléaire

MM.	HAGENMULLER	Chimie minérale
	ALLARD	Chimie
	CREAC'H	Biologie animale S.P.C.N.
	LOUDETTE	Mécanique physique
	PATY	Chimie
	BORDES	Préhistoire
	SECHET	Botanique
	LAFARGUE	Physique - C.S.U. de Pau
	BAGANAS	Mathématiques
	VALENTIN	Radioélectricité
	ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	EYME	Botanique
	FRAINNET	Chimie organique
	RUAMPS	Physique électronique
	DESCHAMPS	Chimie - C.S.U. de Pau
	HOARAU	Chimie physique
	LALANDE	Chimie appliquée
	MARCHAND	Chimie
Mme	TISON	Calcul des probabilités
MM.	GOTTIS	Géologie approfondie
	LEMANCEAU	Chimie
	CLASTRE	Cristallographie physique
	BLONDEL	Mathématiques
	SOURISSEAU	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
	JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
	MAYER	Physique - C.S.U. de Pau
Mle	FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mle	LAFFITTE	Physique M.G.P.
MM.	ROCH	Physique
	LOCHET	Physique
	VALADE	Chimie organique
	VINDT	Biologie végétale
	REGNIER	Mathématiques
	DESTRIAU	Chimie
	PETIT	Physique corpusculaire
	CLIN	Géologie
	BARAUD	Chimie biologique
	EMBERGER	Géologie
	CARDO	Psychophysiologie
	SIMONOFF	Chimie physique
	BOTHOREL	Chimie
	CHARRU	Physique M.P.C.

MAITRES DE CONFERENCES HONORAIRES - M. de PUYMALY

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BONASTRE	Chimie - C.S.U. de Pau
	LASCOMBE	Chimie
	RIMPAULT	Mathématiques

MM.	VINH MAU	Physique théorique
	BARETS	Biologie animale
	GROMB	Chimie - C.S.U. de Pau
	METTETAL	Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	HARDY	Chimie
	BERTHE	Mathématiques - C.S.U. de Pau
Mme	VINH MAU	Physique théorique
MM.	BOUSSEAU	Physique
	RIBEREAU-GAYON P.	Chimie organique
	DUBOST	Physique - C.S.U. de Pau
	DUPUY	Physique - C.S.U. de Pau
	MENRATH	Physique

CONSEILLER ADMINISTRATIF - M. LLORENS

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

N° d'ordre : 145

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Henry GASPAROUX

1re Thèse - Contribution à l'Étude du processus de Graphitation.

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 5 Mai 1965, devant la Commission d'Examen

M. GAY, Professeur . . . . . PRÉSIDENT

M. MÉRING, Directeur de Recherches au C. N. R. S. . .

M. PACAULT, Professeur, Membre Correspondant de l'Institut } EXAMINATEURS

M. MARCHAND, Professeur . . . . . .

1965

S O M M A I R E

Pages

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE - RECHERCHES THEORIQUES SUR LES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES CARBONES PREGRAPHITIQUES 1

I - Généralités sur le diagramme de diffraction. 3

II - Relations entre la figure réciproque d'un cristal et la figure de diffraction d'une poudre. 6

A/ Figure d'Ewald et figure de diffraction d'un cristal.
B/ Figure d'Ewald et figure de diffraction d'une poudre de granulométrie normale :
a- Graphite hexagonal.
b- Graphite rhomboédrique.
C/ Figure de diffraction d'une poudre très fine de graphite.
D/ Figure de diffraction fournie par un lit isolé de graphite.

III - Problèmes posés par l'analyse d'un diagramme de poudre. 16

A/ Facteur de dissipation
B/ Reconstruction du modèle réciproque

IV - Modèles théoriques de désordre 19

A/ Structure hexagonale mais tolérance bidimensionnelle δ_r sur les translations planes
a- Etude de la distribution de Patterson
b- Transformée de Fourier de la distribution de Patterson.
B/ Structure hexagonale mais tolérance δ_c sur l'équidistance des plans.
1- Loi de dispersion gaussienne
2- Loi de dispersion non gaussienne
C/ Structure hexagonale mais tolérance δ_c sur l'équidistance des plans accompagnée d'une tolérance δ_r sur les translations planes.

V - Modèles théoriques de formes et dimensions cristallines. 31

A/ Raies (00ℓ)
1- Raies (00ℓ) du graphite hexagonal sous forme de cristallites très fins

Pages

2- Raies (00ℓ) d'un prégraphite sous forme de cristallites très fins
B/ Bandes)hk(et raies (hk0)
1- Raies (hk0) de graphite hexagonal sous forme de cristallites très fins.
2- Bande)hk(d'un prégraphite sous forme de cristallites très fins.

VI - Conclusion. 38

DEUXIEME PARTIE - CINETIQUE DE GRAPHITATION D'UN COKE DE BRAI 41

I - Analyse des travaux antérieurs 44

II - Technique expérimentale 46
A/ Préparation des échantillons
1- Préparation du coke de brai servant de matière première. Appareillage utilisé pour effectuer les traitements thermiques.
2- Traitements thermiques. Choix d'un mode opératoire
a- Montée en température très rapide (20 secondes environ)
b- Montée en température rapide (4 à 5 mn)
B/ Détermination de $\overline{\chi}$ et de $\overline{g}$
1- Mesure de la susceptibilité magnétique
2- Mesure du degré de graphitation

III - Résultats - Discussion. 54

A/ Résultats
1- Résultats obtenus en utilisant le mode de préparation b décrit précédemment
2- Résultats obtenus en utilisant le mode de préparation a.
3- Comparaison entre ces résultats et ceux obtenus par Flandrois lors de l'étude de la graphitation d'un noir d'acétylène.
B/ Interprétation - Discussion.
1- Analyse des travaux de Fischbach
2- Analyse de la cinétique du coke de brai étudié à l'aide de la méthode de Fischbach
3- Essai d'interprétation de la cinétique de graphitation du coke de brai étudié.

TROISIEME PARTIE - OXYDATION EN MILIEU LIQUIDE DE CARBONES PREGRAPHITIQUES ET DU GRAPHITE NATUREL 79

A/ Echantillons étudiés.
B/ Oxydation en milieu liquide
1- Oxydation par le réactif de Simon
a- Technique expérimentale
b- Résultats

Pages

2- Oxydation par le mélange sulfonitrique
a- Technique expérimentale
b- Résultats - Discussion

QUATRIEME PARTIE - STRUCTURES ET PROPRIETES DIAMAGNETIQUES D'UN PYROCARBONE DOPE AU BORE 93

I - Etude magnétique 99

A/ Définition des grandeurs magnétiques utilisées
B/ Techniques de mesure
1- Mesure de la susceptibilité $\chi_{//}$
2- Mesure de l'anisotropie $\chi_{\perp}-\chi_{//}$
C/ Résultats
D/ Remarques

II - Etude cristallographique 116

A/ Définition des paramètres cristallins
B/ Techniques de mesure
C/ Résultats
D/ Remarques

III - Interprétation - Discussion. 119

C O N C L U S I O N 125

ꝏꝏꝏꝏꝏꝏꝏꝏ

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur A. PACAULT
Membre correspondant de l'Institut

A MA FEMME

A MES PARENTS

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué au département de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, sous la direction de Monsieur le Professeur PACAULT. Nous sommes heureux de lui exprimer ici notre respectueux attachement et de lui manifester notre plus vive reconnaissance pour les encouragements et les conseils dont il n'a cessé de nous faire bénéficier.

Que Monsieur le Professeur GAY trouve ici l'assurance de notre sincère gratitude. L'accueil bienveillant qu'il nous a toujours réservé dans son laboratoire, le vif intérêt qu'il a toujours porté à nos travaux et les conseils qu'il nous a prodigués nous ont été des plus précieux.

Monsieur MERING, directeur de recherche au CNRS, nous a fait l'honneur de venir juger ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nous tenons à adresser nos plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur MARCHAND pour ses encouragements et ses critiques bienveillantes.

Nous remercions enfin chaleureusement tous nos camarades, spécialement ceux du groupe de recherches sur le carbone, et tous les techniciens du laboratoire, tant pour l'aide amicale qu'ils nous ont si souvent apportée que pour la sympathie dont ils nous ont entouré.

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU PROCESSUS DE GRAPHITATION

INTRODUCTION

On désigne sous le terme de carbones, les produits résultant de la décomposition thermique d'une substance organique. A partir d'une certaine valeur de la température de traitement, on obtient généralement un résidu solide contenant peu d'atomes autres que le carbone. Tous les carbones subissent une transformation structurale importante si on les chauffe à des températures de plus en plus élevées, mais seule la transformation thermique de certains de ces carbones, appelés tendres, aboutit à la formation de graphite, corps cristallisé dont la structure et les propriétés électroniques sont connues.

C'est cette transformation progressive de la matière carbonée, qui débute dès 1000°C pour se terminer seulement à 3000°C, que nous appellerons graphitation.

L'importance sans cesse croissante que prend le graphite et certaines substances carbonées telles que les pyrocarbones, explique l'existence d'un grand nombre de travaux dont le but est d'étudier les propriétés des carbones prégraphitiques et du graphite afin de mieux connaître et par conséquent de mieux maîtriser la réaction de graphitation.

L'étude de toute transformation nécessite une bonne connaissance des produits obtenus au cours de la réaction; si la structure et les propriétés électroniques du graphite sont parfaitement connues, il n'en est pas de même de celles des produits intermédiaires ni même de celles du produit initial , d'où les nombreuses difficultés rencontrées par les chercheurs s'intéressant à ces problèmes.

La complexité de la transformation rend pratiquement impossible tout essai d'interprétation valable reposant sur un seul type d'expérience. Aussi l'objet de ce travail consiste-t-il à analyser le processus de graphitation à la fois par l'évolution de la structure et par celle des propriétés électroniques d'un carbone en voie de graphitation. Pour une plus grande clarté de l'exposé, nous avons reporté en tête des différents chapitres, l'analyse des travaux ayant trait aux études mentionnées dans le chapitre considéré.

Afin de bien préciser les possibilités d'investigation offertes par la diffraction des Rayons X, nous analysons tout d'abord les difficultés auxquelles se heurtent les cristallographes qui étudient la structure des carbones; cette analyse est suivie du calcul théorique des modifications introduites sur le diffractogramme du graphite par un certain nombre de défauts pouvant apparaître dans une structure pré-graphitique.

Nous étudions ensuite le processus de graphitation d'un coke de brai en suivant la cinétique de la transformation à diverses températures de traitement (HTT). Les produits obtenus au cours du traitement thermique sont caractérisés par leur degré de graphitation $\overline{g}$ obtenu par diffraction des Rayons X, leur susceptibilité magnétique χ et bien entendu par les modalités de leur préparation : durée de traitement thermique D à une température HTT déterminée. Une fois précisé le mécanisme de la transformation correspondant à une organisation progressive du réseau graphitique, il était intéressant d'essayer de désorganiser peu à peu un carbone plus ou moins graphité; aussi l'étude de la cinétique de graphitation sera-t-elle suivie de celle de la destruction progressive du réseau sous l'effet d'une oxydation en milieu liquide. Nous comparons en particulier la différence de comportement des carbones suivant leur nature et leur degré de graphitation, mais aussi suivant la nature de l'agent oxydant.

Dans la dernière partie de ce travail, nous étudierons la possibilité d'une catalyse éventuelle de la graphitation des carbones par introduction de bore dans le réseau graphitique; nous examinerons en particulier l'influence du bore introduit en substitution dans le réseau sur l'évolution des propriétés électroniques et structurales d'un pyrocarbone déposé à 2100°C , puis retraité à diverses températures comprises entre 2100°C et 2900°C.

PREMIERE PARTIE

RECHERCHES THEORIQUES SUR LES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES CARBONES PREGRAPHITIQUES

I - GENERALITES SUR LE DIAGRAMME DE DIFFRACTION

En radiocristallographie, on fait correspondre à la structure $\rho(xyz)$ (1) une figure de l'espace réciproque $F(XYZ) = \mathcal{F}\{\rho(xyz)\}$ (2) Si la structure est parfaitement périodique (3), F est nulle partout sauf aux points de coordonnées entières $X = h\,X_o$, $Y = k\,Y_o$ et $Z = \ell Z_o$ qui sont les nœuds du "réseau réciproque". $F(X\,Y\,Z)$ est l'amplitude théorique diffractée par la structure dans la direction 2θ définie par la relation $\vec{X} + \vec{Y} + \vec{Z} = \frac{2\,\sin\theta}{\lambda}$. Dans le cas d'un cristal parfaitement périodique, l'amplitude diffractée est nulle sauf dans les directions définies par $\frac{2\,\sin\theta}{\lambda} = h\vec{X}_o + k\vec{Y}_o + \ell\vec{Z}_o$; sa valeur F(hkl) qui constitue le facteur de structure est celle de l'amplitude théorique des rayons "réfléchis" sur les plans (h k l) du cristal.

L'observation de la diffraction ne permet de mesurer que l'intensité $|F(X\,Y\,Z)|^2$ (4) , l'amplitude $F(X\,Y\,Z)\,e^{i\varphi_{xyz}}$ n'est connue qu'en module, la phase étant indéterminée. Aussi les cristallographes donnent-ils une grande importance à la fonction de Patterson.

$$p(uvw) = \mathcal{F}^{-1}\left\{|F(XYZ)|^2\right\} \quad (5)$$

p(uvw) est en effet calculable directement, alors que $\rho(xyz)$ ne l'est pas.

On peut schématiser la structure en supposant que les atomes ou les ions qui la composent sont des nuages électroniques de symétrie sphérique, et en ponctualisant les atomes : on remplace chaque amas électronique sphérique par une masse ponctuelle de poids Z

(1) $\rho(xyz)$: densité électronique aux points x y z.

(2) $\mathcal{F}\{\rho(xyz)\} = \iiint \rho(xyz)\, e^{i2\pi(xX+yY+zZ)}\, dx\, dy\, dz$.

(3) $\rho(x+px_o,\ y+qy_o,\ z+rz_o) = \rho(xyz)$ à condition que pqr soient des nombres entiers.

(4) En réalité, on mesure $I(XYZ) = L\,P\,|F(XYZ)|^2$ P est le coefficient de polarisation et il dépend de θ, L est le coefficient de Lorentz qui dépend de θ et des conditions expérimentales.

(5) $\mathcal{F}^{-1}\{\rho(xyz)\} = \iiint \rho(xyz)\, e^{-i2\pi(xX+yY+zZ)}\, dx\, dy\, dz$

(Z étant le nombre d'électrons de l'atome). En d'autres termes, on remplace la fonction de densité électronique $\rho(xyz)$ par une distribution atomique $\delta(x_i y_i z_i)$ si les atomes sont suffisamment sphériques et tous de la même espèce chimique.

On écrit $\delta(x_i y_i z_i) = \mathcal{F}^{-1}\{\hat{F}(XYZ)\}$ avec $\hat{F}(XYZ) = \frac{F(FXYZ)}{f_i(XYZ)}$

$f_i(XYZ)$, fonction donnée par les tables, est le facteur de diffusion de l'atome d'espèce i, variable avec la direction 2θ de diffusion.

A cette distribution atomique δ correspond une distribution de Patterson π

$$\pi(uvw) = \mathcal{F}^{-1}\{|F(XYZ)|^2\}$$

La fonction π est plus connue des physicochimistes sous le nom de fonction de distribution atomique : $\pi(uvw)$ représente la fréquence des couples d'atomes séparés par la distance interatomique $(\vec{u} + \vec{v} + \vec{w})$.

La distribution de Patterson a, outre l'avantage de pouvoir être calculée directement à partir des intensités mesurées $|F(XYZ)|^2$, celui de pouvoir représenter valablement la structure des cristaux les plus ordonnés aussi bien que celle des matériaux amorphes les plus désordonnés (On décrit la structure des liquides par exemples en termes de $\pi(r)$.)

Les cristaux parfaitement ordonnés et suffisamment étendus, sont évidemment encore mieux représentés par la distribution $\delta(x_i y_i z_i)$ ou par la fonction de densité $\rho(xyz)$; mais dès qu'un désordre (statistique ou non) s'introduit dans la structure cristalline, la représentation de la structure par δ ou par ρ devient insuffisante et il faut lui adjoindre la fonction de distribution $\pi(uvw)$ qui donne une image valable de ces désordres (fréquence des distances entre deux atomes i et j en dehors des distances u_{ij}, v_{ij}, w_{ij}, caractéristiques du cristal parfaitement tripériodique).

Dans les carbones en partie graphités, donc imparfaitement ordonnés, nous avons donc intérêt à représenter la structure en terme de π , et nous pouvons évaluer avec précision le désordre en comparant la fonction de $\pi(u, v, w)$ obtenue avec la fonction $\pi(u_{ij}, v_{ij}, w_{ij})$ d'un cristal de graphite parfaitement cristallisé.

Dès qu'un désordre, affectant la régularité tripériodique, se manifeste dans une structure cristalline, la figure réciproque n'apparaît plus sous forme de masses $|F(hkl)|^2$ sur les nœuds du

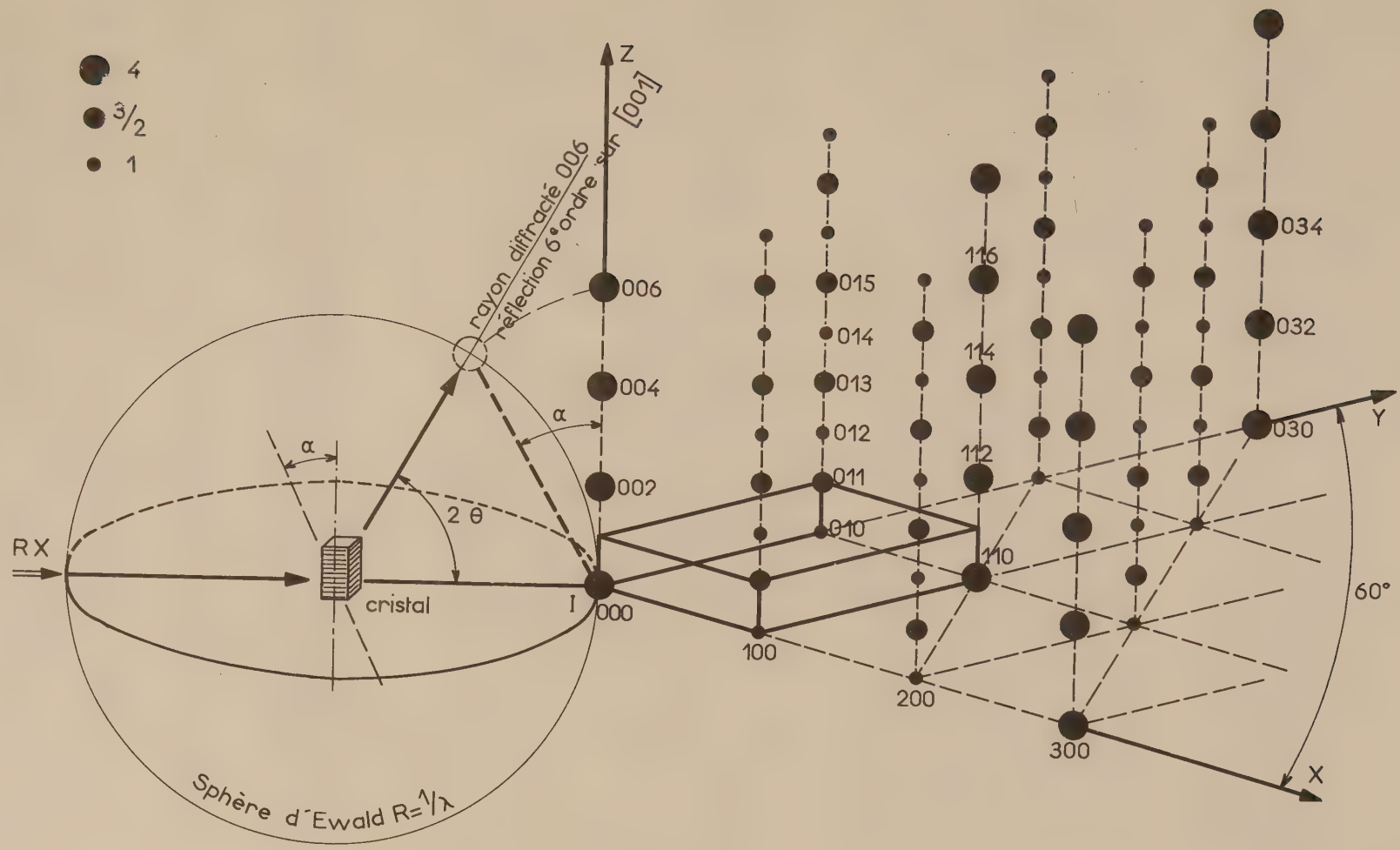


Fig: 1

Réseau réciproque du cristal de graphite C (la maille réciproque en trait plein) L'origine du réseau réciproque est en I. La tache 006 apparaitra lorsque le cristal sera dans la position α .

réseau réciproque, mais sous forme d'une fonction $|\hat{F}(XYZ)|^2$ qui "se répand" plus ou moins en dehors des nœuds; c'est la raison pour laquelle $\{|F(XYZ)|^2\}$ n'est plus une distribution de masses $\pi(u_{ij}, v_{ij}, w_{ij})$ mais une fonction $\pi(u\ v\ w)$ qui s'étend plus ou moins en dehors des masses u_{ij} v_{ij} w_{ij}.

De même quand les dimensions d'un cristal deviennent très petites (tendent vers celles d'un cristallite), la figure réciproque se modifie : les densités réciproques $|\hat{F}(hkl)|^2$ débordent des nœuds hkl et occupent un petit volume autour de chacun des nœuds, les dimensions de ce volume étant inversement proportionnelles aux dimensions du cristal; ceci affecte aussi la distribution $\pi(u_{ij}, v_{ij}, w_{ij})$ qui n'est plus strictement tripériodique mais va en s'atténuant pour les grandes valeurs. Si d est la dimension du cristal dans une direction cristallographique donnée, $\pi(u_{ij}, v_{ij}, w_{ij})$ devient nulle dans cette direction à la distance d de l'origine.

Dans les carbones en partie graphités, nous avons affaire à des cristallites de très petites dimensions de structure imparfaitement périodique, pour ces deux raisons les densités réciproques de $|\hat{F}(XYZ)|^2$ se "répandent" en dehors des nœuds hkl du réseau réciproque. Le problème est de déterminer ce qui revient à l'imperfection cristalline et ce qui revient à la forme des grains.

A titre d'exemple, nous traiterons séparément l'effet sur la fonction réciproque $|F(XYZ)|^2$ d'un certain nombre d'imperfections cristallines, puis l'effet des dimensions des grains en montrant comment il est possible de séparer ces deux effets.

II - RELATIONS ENTRE LA FIGURE RECIPROQUE D'UN CRISTAL ET LA FIGURE DE DIFFRACTION D'UNE POUDRE.

A/ Figure d'Ewald et figure de diffraction d'un cristal.

La figure réciproque (1) correspondant à un cristal parfait est constituée de taches hkl situées sur les nœuds du réseau réciproque (Fig. 1). Le réseau réciproque est lié à l'orientation du cristal : si le cristal tourne d'un angle α, il doit tourner d'un angle α autour de son origine. Une tache hkl apparaît chaque fois qu'une masse

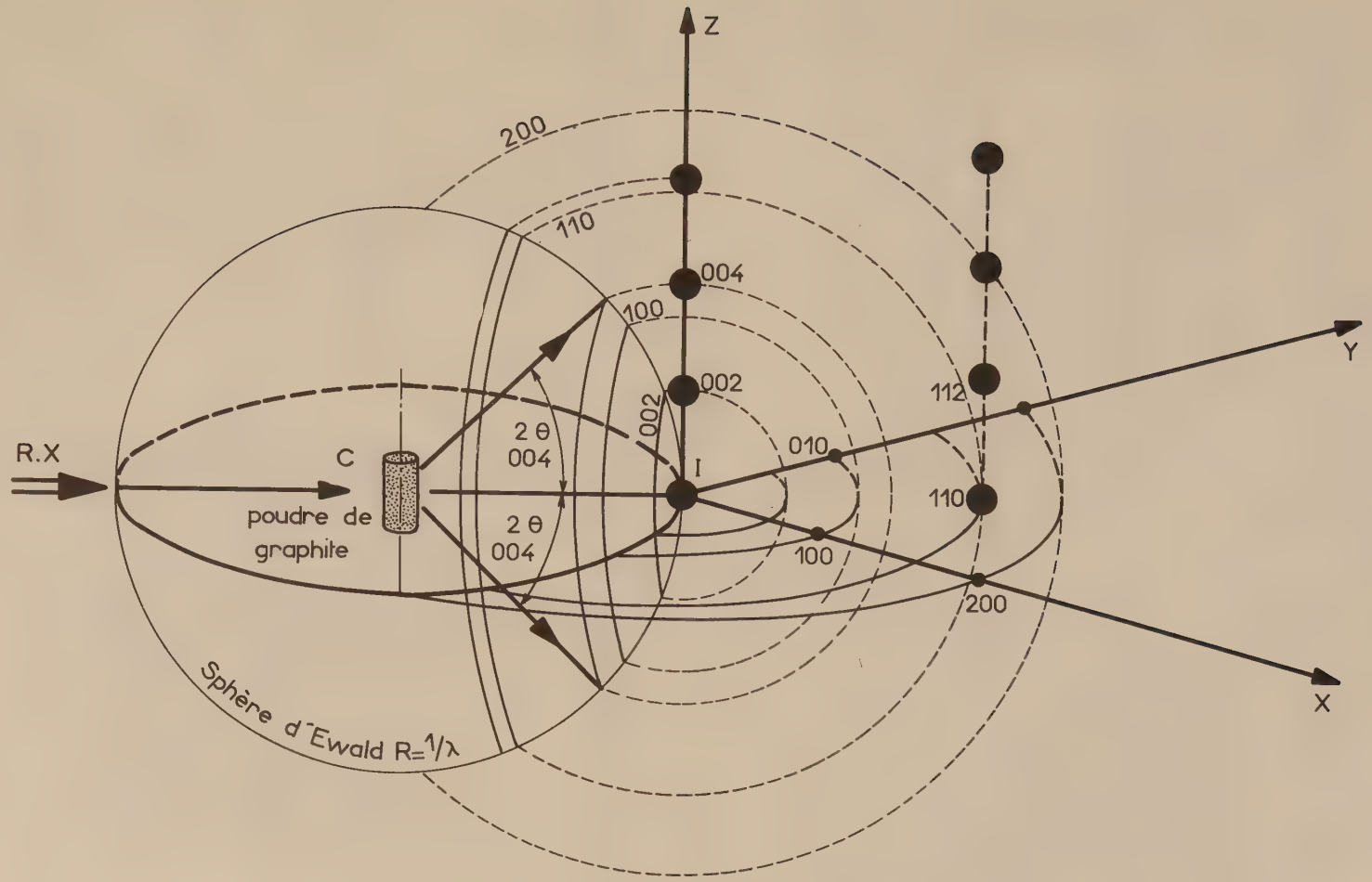


Fig : 2 _Diagramme de poudre de graphite.

Chaque tache du réseau réciproque engendre une sphère de centre I et correspond à un anneau de Debye : cône de rayons diffractés de sommet C s'appuyant sur les petits cercles d'intersection de cette sphère avec la sphère d'Ewald.

L'ouverture du cône est $2\theta \times 2$ avec θ défini par la relation de Bragg - $2 \sin \theta = \frac{\lambda}{d_{pqr}}$

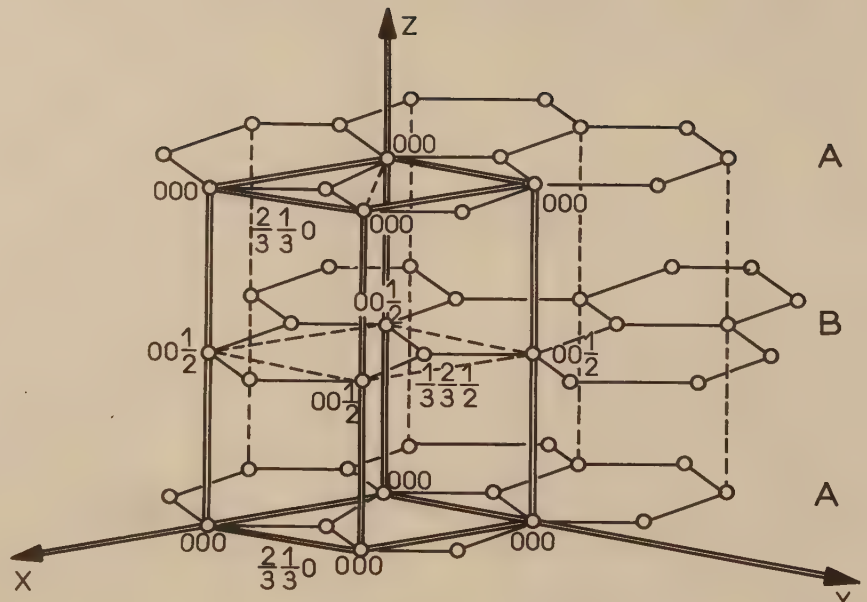


Fig: 3

Structure du graphite hexagonal ; on simplifie les notations des coordonnées en admettant que les nœuds du réseau sont des origines possibles de mailles et en leur attribuant la notation d'une origine 000.

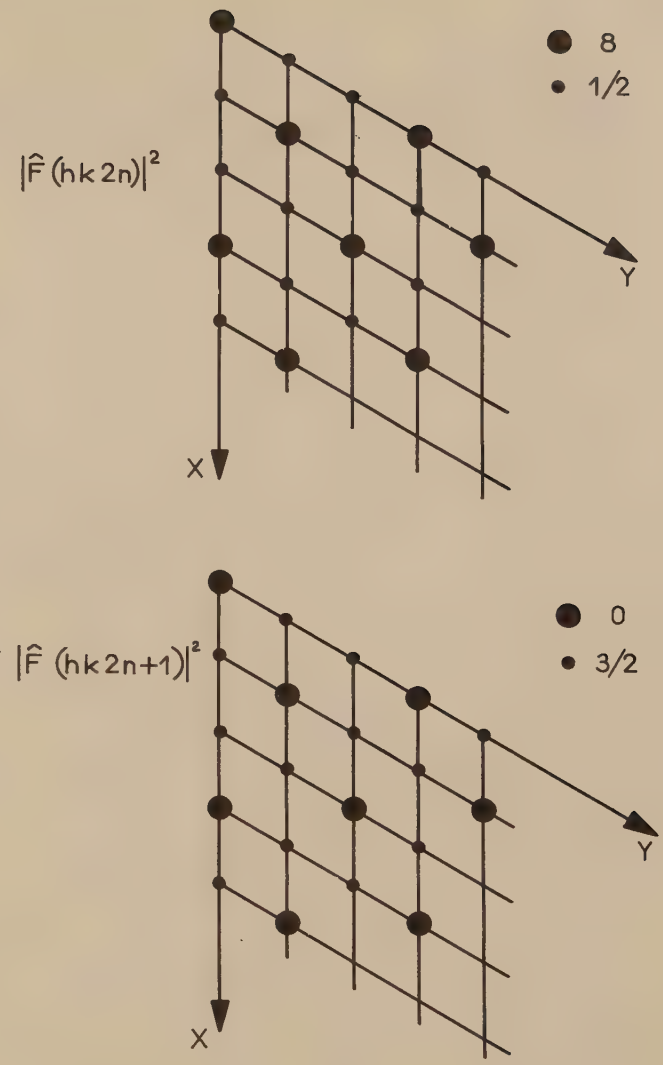


Fig: 4 - Figure réciproque en intensité du graphite hexagonal.

F(hkl) du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald. L'intensité de cette tache est :

$$I_{hkl} = L.P\left|F(hkl)\right|^2$$

B/ Figure d'Ewald et figure de diffraction d'une poudre de granulométrie normale(1).

Une poudre cristalline se comporte au point de vue diffraction comme un cristal unique qui prendrait en même temps toutes les orientations possibles dans l'espace. La figure réciproque est formée de sphères concentriques de centre I : chaque sphère, engendrée par la rotation autour de I d'une masse F(hkl) coupe la sphère d'Ewald suivant un cercle qui correspond à un anneau hkl du diagramme de Debye-Scherrer (Fig. 2).

Exemples de figures de diffraction

a/ Graphite hexagonal

Le graphite hexagonal appartient au groupe spatial P-6_3 mc, il a quatre atomes par maille en position 000, $00\frac{1}{2}$ (atome a) et en positions $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0$ et $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$ (atome b) (Fig. 3).

Les dimensions de la maille sont

$$a = 2,461 \text{ Å}$$

et $$b = 6,708 \text{ Å}$$

Nous pouvons calculer la figure réciproque en intensité de deux façons : ou bien par le calcul direct classique :

$$F(hkl) = \sum_{ij} f_i\,(hkl) \cos 2\pi(hx_i + ky_i + \ell z_i)$$

ou bien à partir de la distribution de Patterson.

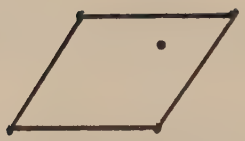
- Calcul à partir de la distribution de Patterson

Le graphite hexagonal présente une succession de plans

(1) *Nous appelons poudre normale une poudre constituée de grains dont la dimension est de l'ordre du μ ; dans ces conditions on peut négliger l'influence du facteur dimension des grains.*

de types A et B

plan de type A

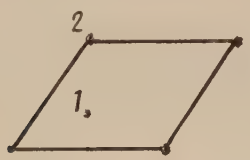


plan de type B

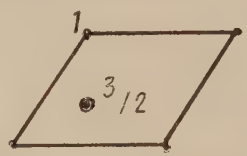
Distribution de Patterson

Les plans du niveau 2n sont constitués par une distribution de pseudo-atomes de masse 2 sur les origines et de masse 1 en position $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 2n$ et $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 2n$.

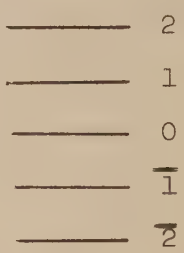
Les plans de niveau (2n + 1) sont constitués par une distribution de pseudo-atomes de masse 1 sur les origines et de masse $\frac{3}{2}$ en $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, (2n + 1)$ et $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, (2n + 1)$.



Niveau 2n



Niveau 2n + 1



Transformée de Fourier de la distribution de Patterson

La valeur des $F\ (hkl)^2$ est donnée par une formule de la forme

$$F\ (hkl)^2 = \sum_{ij} f_i^{\,2}\ (hkl) \cos 2\pi(h\, x_{ij} + k\, y_{ij} + l\, z_{ij})$$ ou x_{ij}, y_{ij} et z_{ij} sont les coordonnées des pseudo-atomes.

La figure obtenue constitue la figure réciproque en intensité du graphite hexagonal (Fig. 4).

On calcule l'intensité diffractée par la poudre au moyen de la formule :

$$I = A.n.L.P. \left|\hat{F}(hkl)\right|^2 e^{-\frac{2B\sin^2\theta}{\lambda}} . f_c^2 \qquad \text{(Fig. 5)}$$

A : facteur d'absorption dans le volume irradié de l'échantillon.
n : facteur de multiplicité de la raie; une raie donnée résultant de la réflexion des rayons X sur tous les plans du cristal ayant même distance réticulaire; n dépend des indices hkl .
L : facteur de Lorentz qui dépend de l'angle sous lequel la sphère exploratrice aborde la sphère d'Ewald et de la surface de la sphère exploratrice.
P : facteur de polarisation tenant compte de la polarisation partielle du faisceau de Rayons X réfléchi par les plans (hkl).
B : coefficient tenant compte de l'agitation thermique des atomes.
f_c : facteur de diffusion atomique du carbone.

b/ Graphite Rhomboédrique

On peut, de la même façon et par l'un ou l'autre des deux procédés, établir le spectre théorique de diffraction du graphite rhomboédrique (Fig. 6).

C/ Figure de diffraction d'une poudre très fine de graphite (1) .

Le spectre de diffraction calculé pour le cas précédent va être modifié par un facteur qui tiendra compte de la forme et de la dimension des cristallites du graphite. BERTAUT (2) a montré que l'étude des déformations des pics de diffraction permettait de tirer des renseignements sur les dimensions des unités diffractantes. L'influence de ce "facteur de forme" se traduit dans l'espace réciproque par un produit de convolution.

Si nous orientons tous les cristallites selon les mêmes directions cristallographiques, chaque cristallite ayant une densité

(1) Dimensions de l'ordre du 1/100 μ

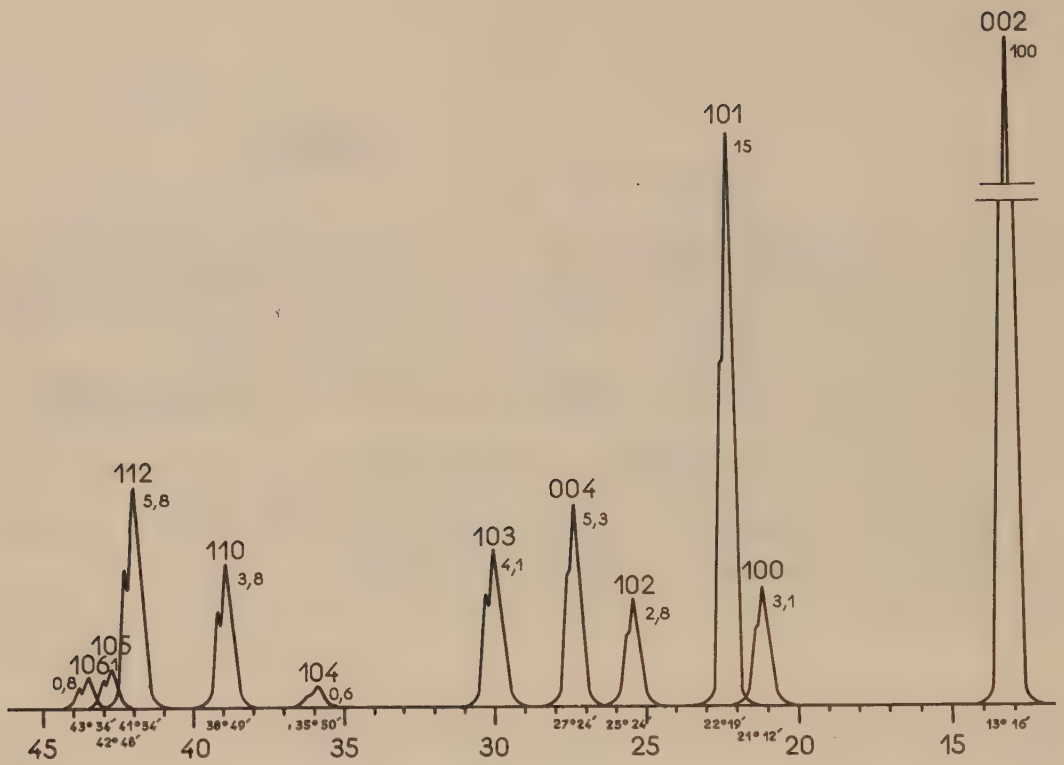


Fig:5_Diffractogramme d'un graphite hexagonal.

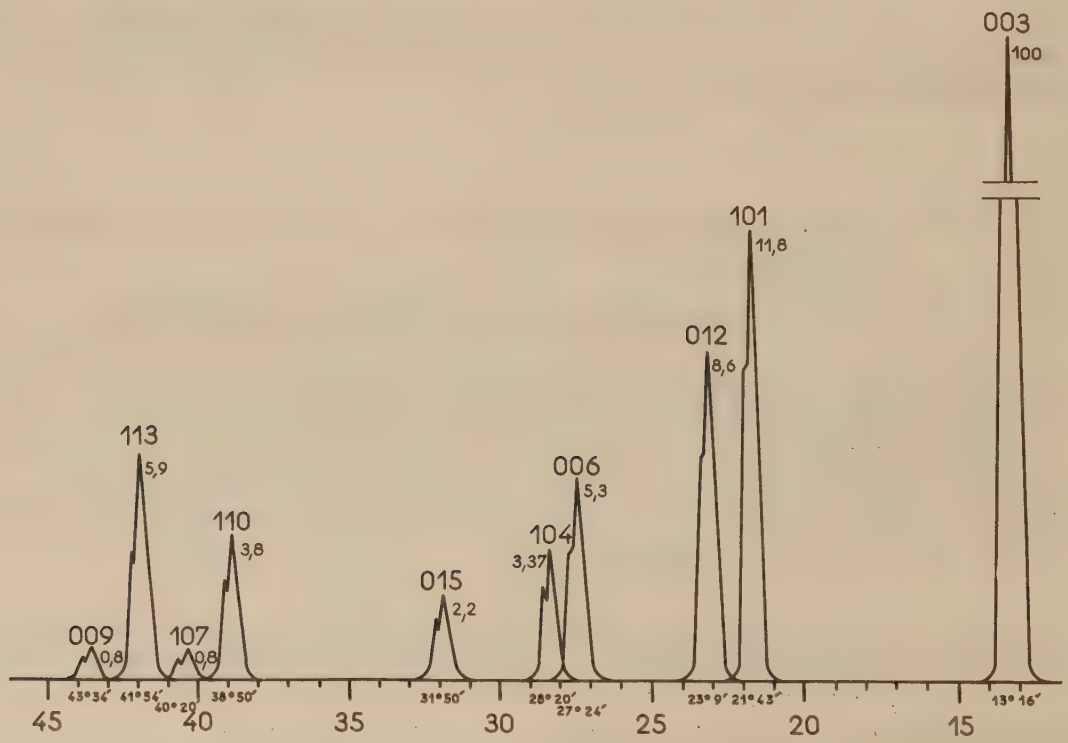


Fig:6_Diffractogramme d'un graphite rhomboédrique.

égale à 1 à l'intérieur de son volume et si nous les superposons, nous obtenons une figure de densité résultante, qui est appelée "grain moyen".

Soit $\gamma(xyz)$ la densité du grain moyen, nous normalisons cette densité en écrivant que $\gamma(000) = 1$ au centre du grain.
Le poids total $\int\gamma(xyz)\,dx\,dy\,dz = V_m$ représente donc le volume moyen des cristallites.

Cette fonction γ est décroissante à partir de l'origine et nous la supposons centrée; pour le graphite, nous supposerons que $\gamma(xyz)$ possède un axe de révolution (00ℓ)et qu'elle est aplatie suivant cet axe.

Soit $\hat{F}(hkl)$ la transformée de Fourier de la structure ponctualisée et $|\hat{F}(hkl)|^2$ la transformée de Fourier de la distribution de Patterson, si $\Gamma(R,Z)$ est la transformée de Fourier de la fonction $\gamma(r,z)$ et $p(r,z) = \gamma^{*2}(r,z)$ celle de son carré de convolution, la figure réciproque en intensité, du grain moyen sera :

$$|\hat{F}(hkl)|^2 * |\Gamma(R,Z)|^2 \quad \text{ou} \quad |\Gamma(R,Z)|^2 = \mathcal{F}\{p(r,z)\}$$

Si le graphite est constitué de cristallites de dimensions normales, ce produit de convolution est pratiquement réduit aux masses $|F(hkl)|^2$ car $|\Gamma(R,Z)|^2$ est réduit à une masse sans dimension.

Si la granulométrie est fine et puisque le volume occupé par $|\Gamma(R,Z)|^2$ est inversement proportionnel au volume du grain moyen, la convolution revient à remplacer les masses ponctuelles par des fonctions de densité égales à :

$$|\hat{F}(hkl)|^2 \times |\Gamma(R,Z)|^2$$

L'ensemble de ces fonctions, centrées sur les nœuds hkl du réseau réciproque représenterait la figure réciproque d'une poudre dont tous les cristallites sont rigoureusement parallèles.

Dans le cas général, les grains étant orientés au hasard, chacune de ces fonctions engendrera une sphère en tournant autour de l'origine I du réseau réciproque (Fig. 2).

Ces sphères ne seront plus sans épaisseur comme dans le cas d'une poudre de finesse normale; l'intersection de chacune des nappes sphériques avec la sphère d'Ewald correspondra donc à une raie élargie, l'élargissement de la raie dépendant de la position du nœud hkl dans le réseau réciproque.

En supposant que la fonction $\gamma(rz)$ qui correspond à des cristallites de graphite est aplatie suivant l'axe cristallin, les transformées $\Gamma(R,Z)$ et $|\Gamma(R,Z)|^2$ seront allongées suivant l'axe 00ℓ et par conséquent les raies 002, 004 et 006 seront beaucoup plus élargies que les raies 100, 110 ou 200 (Fig. 7).

En rayonnement monochromatique et avec un appareil stigmatique, c'est-à-dire avec un appareil qui donnerait pour une poudre parfaite des pics de diffraction sans épaisseur, nous pourrions écrire, en appelant a_{hkl} la largeur à mi-hauteur de la raie hkl :

$$a_{002} \cos\theta_{002} = a_{004} \cos\theta_{004} = a_{006} \cos\theta_{006} = K$$

et de même $a_{100} \cos\theta_{100} = a_{110} \cos\theta_{110} = a_{200} \cos\theta_{200} = K'$

Si ces égalités ne sont pas vérifiées, nous pouvons en déduire que l'élargissement est dû à la fois au facteur de forme et à un désordre affectant l'équidistance des plans (00ℓ).

C/ Figure de diffraction fournie par un lit isolé de graphite.

Considérons tout d'abord la transformée de Fourier d'un plan graphitique unique de dimension illimitée; nous sommes dans un cas extrême : les dimensions des cristallites sont nulles dans la direction C et infinies dans la direction perpendiculaire; la fonction réciproque $|\Gamma|^2$ est donc infinie dans la direction 00ℓ et sans épaisseur dans la direction rectangulaire. Faire le produit $|F(hkl)|^2 * |\Gamma|^2$ revient à remplacer les masses $|F(hk0)|^2$ par des droites réciproques de densité $|F(hk0)|^2$ passant par les nœuds hk0 et parallèles à 00ℓ .

Nous nous proposons de déterminer le profil de raie qui correspondrait à la droite (100) sur le diffractogramme (3).

Soit la figure d'Ewald (Fig. 8), I est l'origine du réseau réciproque sur la sphère d'Ewald de rayon $1/\lambda$.

La droite (100) est à la distance R_{100} ($R = 0,47$ Å pour le graphite) de l'origine du réseau réciproque.

Au lieu de faire tourner la droite autour de l'origine I et de calculer la "densité" de son intersection avec la sphère d'Ewald pour chaque position α de la droite, nous pouvons supposer que, la droite restant immobile, l'espace réciproque est exploré par une

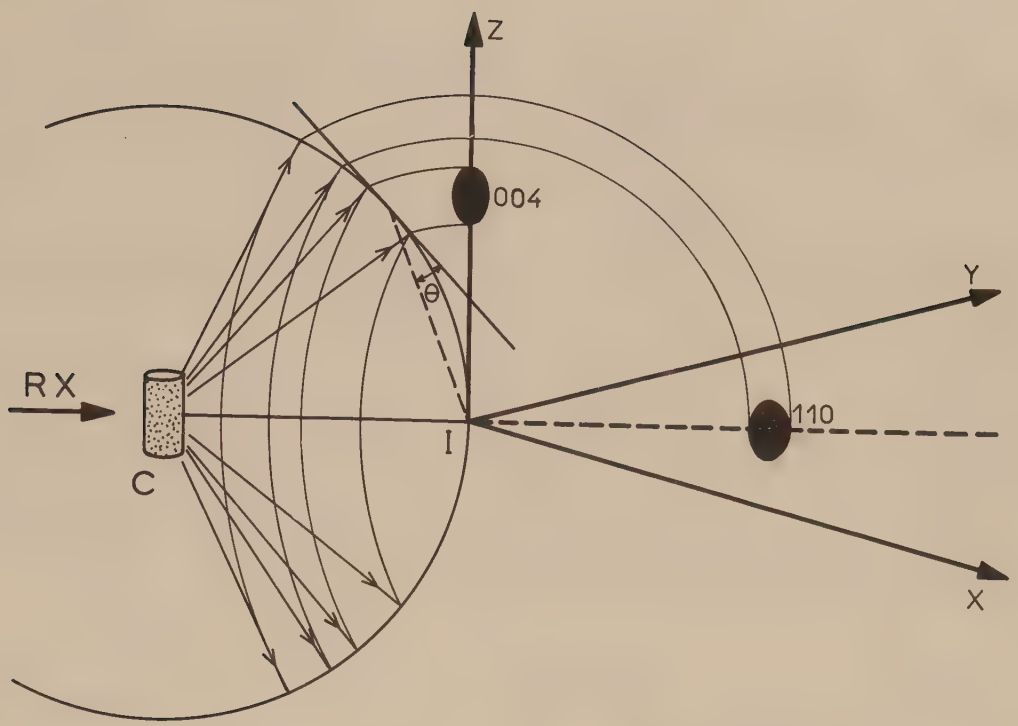


Fig: 7_Influence du facteur de forme: élargissement des raies.

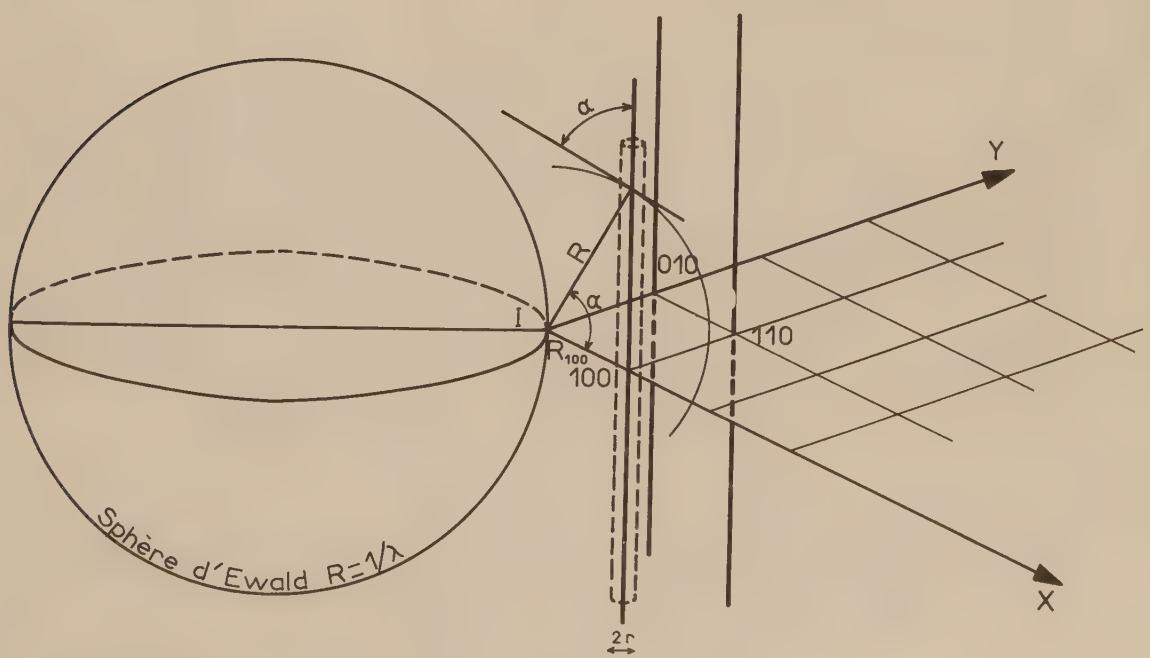


Fig: 8_Report du barreau)10(de l'espace réciproque sur la sphère d'Ewald.

sphère de rayon R croissant ($R = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$). La densité de l'intersection de la droite et de la sphère est

$$\frac{|F\ (hk0)|^2}{\cos \alpha} = \frac{|F\ (hk0)|^2}{R_{100}} \cdot \frac{\lambda}{\sin\theta}$$

La figure 9 représente ce profil théorique relatif à la droite (100) tel qu'il devrait apparaître sur le diffractogramme si la droite était sans épaisseur et de densité égale à $|F\ (100)|^2$.

Le profil représenté sur la figure 9 est purement théorique. La limite infinie pour $R = R_{100}$ provient de ce que nous avons adopté le principe d'une droite sans épaisseur. Si nous remplaçons la droite par une baguette de même densité linéaire et de dimension transversale 2r suffisamment petite ($r = \frac{R_{100}}{1000}$ par exemple) le profil devient celui qui est représenté sur la Fig. 10.

III - PROBLEMES POSES PAR L'ANALYSE D'UN DIAGRAMME DE POUDRE.

A/ Facteur de dissipation

Même si une masse physique pouvait avoir un volume infiniment petit, aucun appareil ne pourrait la voir sous cet aspect : un appareil d'optique donne d'un "point" une image effective (et non stigmatique) que l'on appelle figure de dissipation de l'appareil. La figure de dissipation du diffractomètre sera représentée par l'enregistrement d'une tache d'un cristal parfait - on peut se contenter de l'enregistrement d'une raie de diffraction donnée par une poudre de granulométrie "normale" : poudre d'aluminium par exemple; soit $S(\theta)$ cette figure de dissipation, il existe une relation entre le profil observé et le profil théorique stigmatique (profil pur) :

$$I'(\theta) = I(\theta) * S(\theta)$$

$I'(\theta)$: *profil enregistré*
$I(\theta)$: *profil pur (celui qui serait obtenu avec un appareil parfait)*
$S(\theta)$: *figure de dissipation de l'appareil.*

Pour obtenir le spectre pur $I(\theta)$ nous utilisons la méthode de Stokes (4) qui consiste à passer par l'intermédiaire des transformées de Fourier.

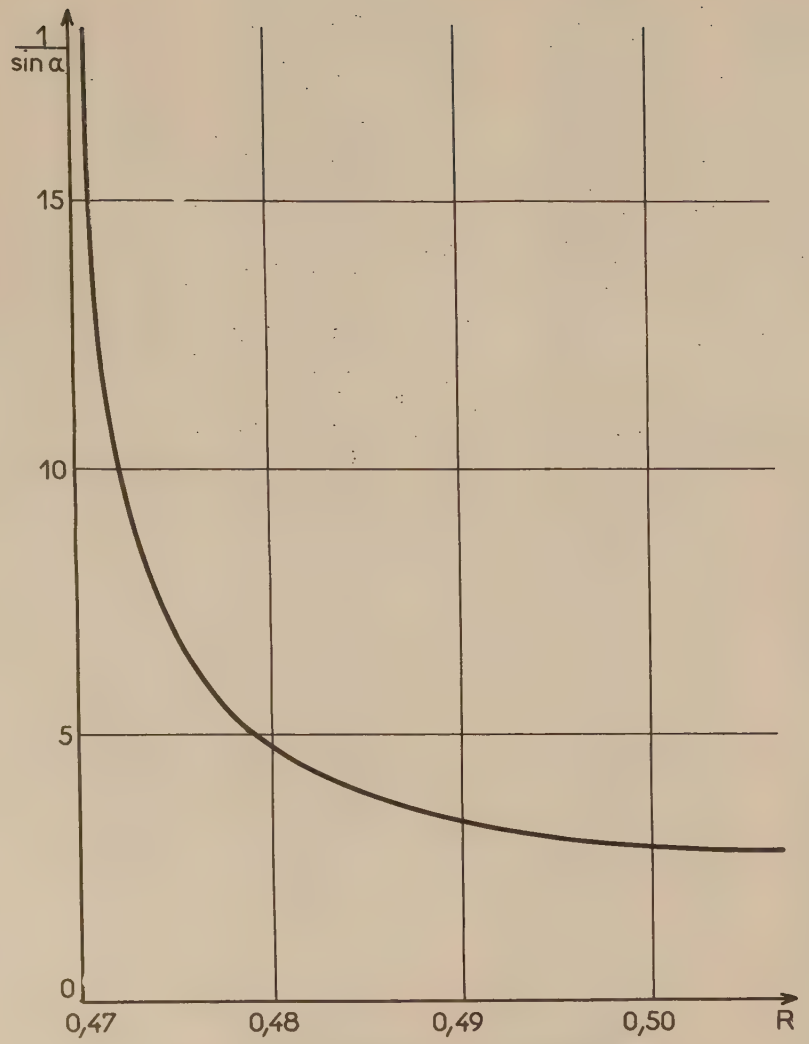


Fig: 9_ Profil théorique de diffraction
d'un lit isolé de graphite de dimensions infinies.

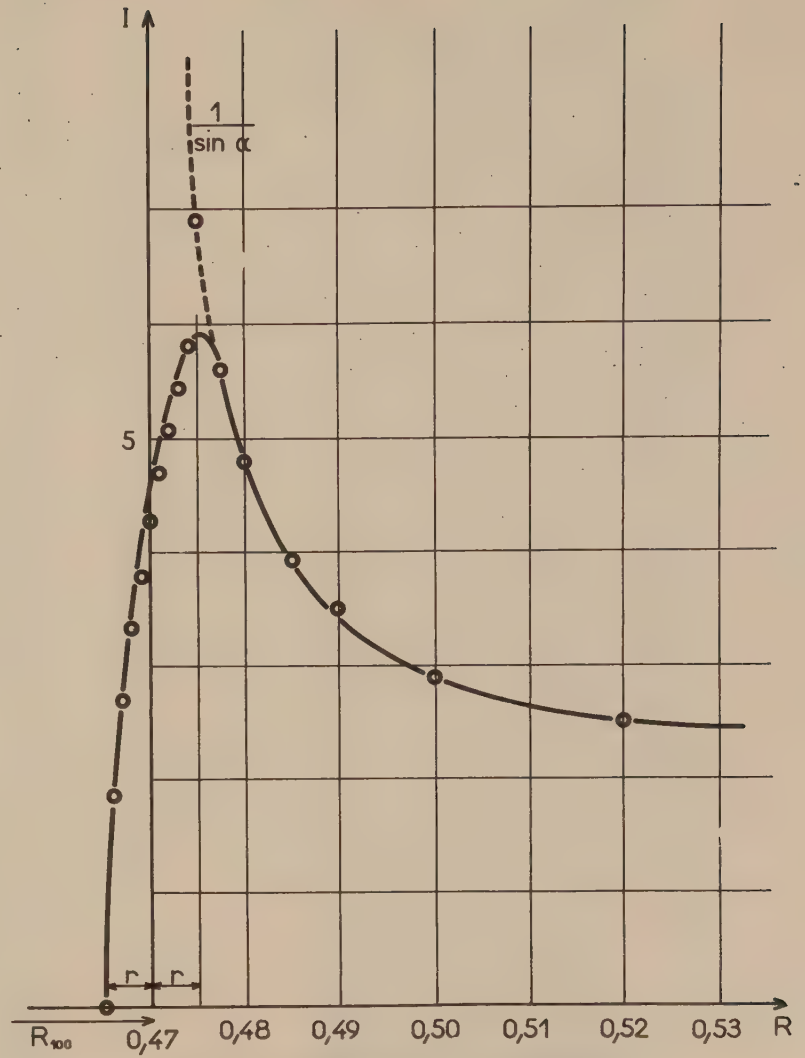


Fig: 10_ Profil théorique de diffraction
d'un lit isolé de graphite de dimensions finies.

$$\mathcal{F}\{I'(\theta)\} = \mathcal{F}\{I(\theta)\} \times \mathcal{F}\{S(\theta)\}$$

Soit $\mathcal{F}\{I'(\theta)\} = i'(t)$, $\mathcal{F}\{I(\theta)\} = i(t)$ et $\mathcal{F}\{S(\theta)\} = s(t)$

Nous obtenons : $i'(t) = i'_r(t) + j\, i'_i(t)$ j : nombre imaginaire

$$i(t) = i_r(t) + j\, i_i(t)$$

$$s(t) = s_r(t) + j\, s_i(t)$$

d'où
$$i_r(t) = \frac{i'_r(t) \cdot s_r(t) + s_i(t) \cdot i'_i(t)}{|s_r(t)|^2 + |s_i(t)|^2}$$

$$i_i(t) = \frac{i'_i(t) \cdot s_r(t) - i'_r(t) \cdot s_i(t)}{|s_r(t)|^2 + |s_i(t)|^2}$$

Sachant que $I(\theta) = \mathcal{F}^{-1}\{i(t)\}$ nous pouvons donc théoriquement reconstituer le spectre pur de l'échantillon.

B/ Reconstruction du modèle réciproque

Une fois obtenu le "spectre pur" $I(\theta)$ nous passerons à la fonction de diffraction $I(R)$ sachant que $R = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ et il nous faudra alors reconstituer les densités $|F(xyz)|^2$ du modèle réciproque correspondant à la structure cristallisée, plus ou moins ordonnée, du grain moyen de l'échantillon examiné.

Ceci ne va pas sans difficulté, à une fonction radiale telle que $|F(R)|^2$ correspond, comme l'a fait remarquer RULAND, une infinité de fonctions spatiales telles que $|F(xyz)|^2$, capables de régénérer la fonction radiale par rotation. Le problème est à priori complètement indéterminé. La difficulté peut être surmontée par l'emploi d'une méthode d'essai et d'erreur : on essaie un modèle $|F(xyz)|^2$ et on vérifie qu'il correspond au $|F(R)|^2$ expérimental.

Dans le paragraphe suivant, nous allons étudier quelques uns de ces modèles.

IV - MODELES THEORIQUES DE DESORDRE

Nous avons vu précédemment que la figure réciproque d'un plan graphitique est formée d'un ensemble de droites homogènes, passant par les nœuds hk0 de l'espace réciproque et parallèles à l'axe C du graphite. Tout modèle pseudo périodique d'assemblage de plans graphitiques introduit une modulation caractéristique M(z) sur ces droites (l'axe réciproque z est parallèle à l'axe C du graphite). Ainsi tout désordre ne dérangeant pas le parallélisme des plans aura pour résultat de remplacer les droites de densité uniforme $|\hat{F}(hk0)|^2$ par des droites de densité modulée $|\hat{F}(hk0)|^2 \times M(z)$ (5) (6).

A/ Structure hexagonale mais tolérance bidimensionnelle δ_r.

Ce graphite est constitué par une séquence hexagonale normale de plans ABAB équidistants mais les composantes horizontales des translations ne sont pas $\vec{AB}_{xy} = 1\vec{/}3 + 2\vec{/}3 = \vec{\Delta}$ et $\vec{BA}_{xy} = 2\vec{/}3 + 1\vec{/}3 = -\vec{\Delta}$ mais voisines de cette valeur

$$|\vec{AB}| = -|\vec{BA}| = 1\vec{/}3 + 2\vec{/}3 + \vec{\delta}_r$$

δ_r est l'écart à la valeur $\vec{\Delta}$ des translations hexagonales régulières; nous supposons que la fonction de fréquence statistique de la valeur δ_r peut être représentée par :

$$f(\delta_r) = \frac{1}{\sigma_r\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\delta_r)^2}{2\sigma_r^2}}$$

fonction normalisée où σ_r est l'écart quadratique de la tolérance gaussienne. Nous supposerons aussi que cette fonction a une symétrie circulaire, autrement dit que la probabilité de l'écart δ_r ne dépend pas de la direction.

a/ Etude de la distribution de Patterson

- Le plan de niveau 0 est inchangé puisque les plans graphitiques ne sont pas modifiés en eux-mêmes.

Masses 2 aux origines,
Masses 1 aux points 2/3, 1/3, 0 et 1/3, 2/3, 0.

- Plans de niveau $\pm$ 1 (relatifs aux distances entre atomes appartenant à 2 plans successifs).

Les masses 1 aux origines 001 et les masses 3/2 aux points 2/3, 1/3, 1 et 1/3, 2/3, 1 qui caractérisent les niveaux $\pm$ 1 du graphite hexagonal sont maintenant dispersées dans le plan suivant la loi $f(\delta_r)$. En optique nous dirions que l'image stigmatique est remplacée par une figure de dissipation gaussienne. Cela revient à faire le produit de convolution de l'ensemble des masses constituant le plan $\pm$ 1 normal du graphite par la fonction $f(\delta_r)$.

- Plans de niveau $\pm$ 2 (relatifs aux distances entre atomes appartenant à 2 plans séparés par un seul plan intermédiaire).

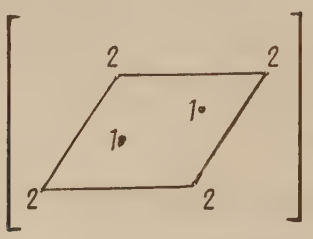
Dans le graphite hexagonal normal les plans $\pm$ 2 de la distribution de Patterson sont identiques au plan 0 puisqu'ils représentent des séquences A(B)A ou B(A)B; un plan A succède à un plan B dans la séquence ABA (ou un plan B succède à un plan A dans la séquence BAB) avec la même tolérance $f(\delta_r)$ sur la translation $\vec{\Delta}$ que celle qui a été définie entre le plan B et le plan A qui le précède.

Nous définirons la fonction de fréquence des écarts δ_r pour des plans séparés par deux intervalles comme un carré de convolution

$$f_2(\delta_r) = f(\delta_r) * f(\delta_r) = f^{2*}(\delta_r)$$

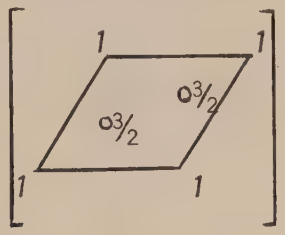
et ainsi de suite, d'où une formule de récurrence pour caractériser les plans de la distribution de Patterson.

- Plans de niveau pair (2m)



$$* \; f^{2m*}(\delta_r)$$

- Plans de niveau impair $(2m \pm 1)$



$$\ast \; f^{(2m+1)\ast}(\delta_r)$$

b/ Transformée de Fourier de la distribution de Patterson.

Nous allons séparer la contribution des plans pairs de celle des plans impairs.

- La transformée de Fourier d'un couple de plans pairs $(\pm 2m)$ est formée de droites)hk(dont la densité est modulée le long de l'axe z.

Si $-h + k = 3n$ $\quad d = 4.2 \cos 2\pi (2m) z$

Si $-h + k = 3n \pm 1$ $\quad d = 1. \cos 2\pi (2m) z$

La convolution par $f^{2m\ast}(\delta_r)$ module une fois encore ces droites et on a :

Si $-h + k = 3n$ $\quad d = 4.2 \cos 2\pi (2m) z. \; e^{-2\pi^2\sigma_r^2 2m R_{hk0}^2}$

Si $-h + k = 3n \pm 1$ $\quad d = 1.2 \cos 2\pi (2m) z. \; e^{-2\pi^2\sigma_r^2 2m R_{hk0}^2}$

L'ensemble des plans pairs se traduira dans la transformée de Fourier par des droites)hk(dont la densité sera :

$$d = 4 \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{i2\pi 2mz} \cdot e^{-2\pi^2\sigma_r^2 2mR_{hk0}^2} \quad \text{si} \quad -h + k = 3n$$

et $$d = \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{i2\pi 2mz} \cdot e^{-2\pi^2\sigma_r^2 2mR_{hk0}^2} \quad \text{si} \quad -h + k = 3n \pm 1$$

- La transformée de Fourier d'un couple de plans impairs $\pm (2m + 1)$ est calculée de la même manière

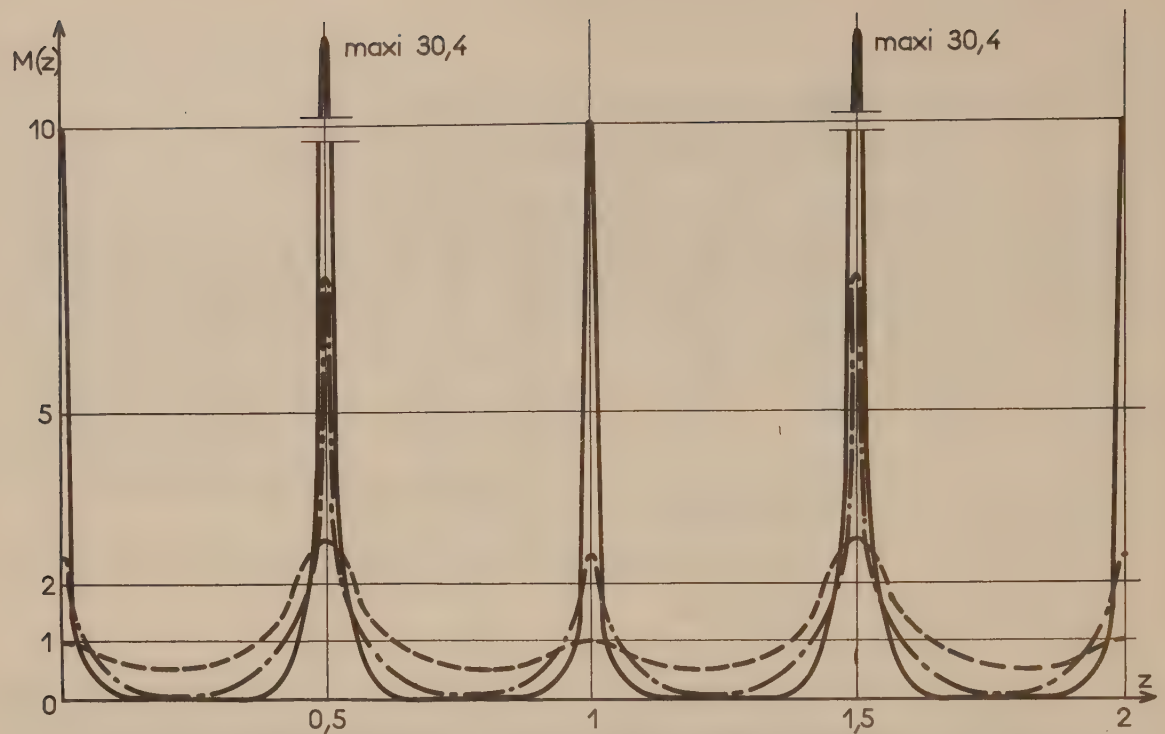


Fig.11_Structure hexagonale mais tolérance bidimensionnelle δ_r sur les translations planes: modulation introduite sur la droite réciproque)10(suivant différentes valeurs de σ_r

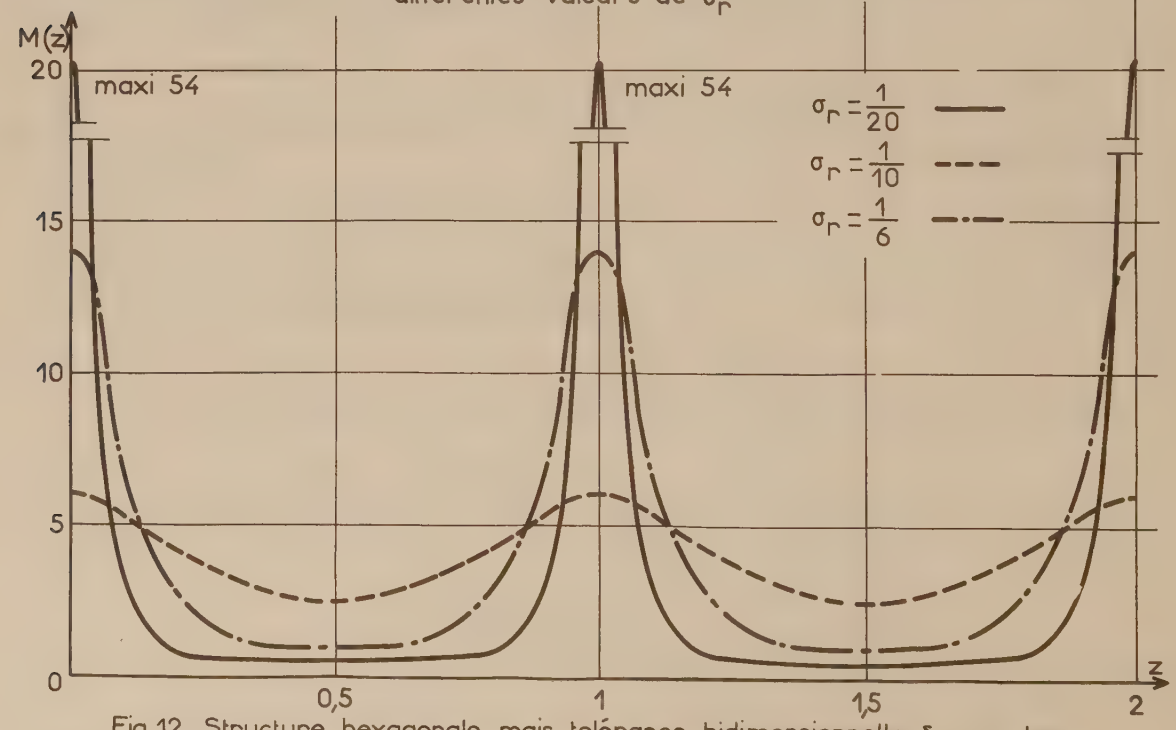


Fig.12_Structure hexagonale mais tolérance bidimensionnelle δ_r sur les translations planes: modulation introduite sur la droite réciproque)11(suivant différentes valeurs de σ_r

$$\text{Si } -h + k = 3n \quad d = 4 \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{i2\pi(2m+1)z} \, e^{-2\pi^2\sigma_r^2(2m+1)R_{hk0}^2}$$

$$\text{Si } -h + k = 3n \pm 1 \quad d = -\frac{1}{2} \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{i2\pi(2m+1)z} \, e^{-2\pi^2\sigma_r^2(2m+1)R_{hk0}^2}$$

- La transformée de Fourier totale sera donc localisée sur les droites)hk(mais ces droites seront modulées différemment suivant que -h +k sera égal ou différent de 3n.

En posant $\alpha = e^{-2\pi^2\sigma_r^2 R_{hk0}^2}$ nous obtenons :

$$M(Z) = 4 \frac{1 - \alpha^2}{1 - 2\alpha \cos 2\pi z + \alpha^2} \quad \text{si } -h + k = 3n$$

$$M(Z) = \frac{(1-\alpha^2)(1-\alpha\cos 2\pi z+\alpha^2)}{1 - 2\alpha^2\cos 4\pi Z + \alpha^4} \quad \text{si } -h + k = 3n$$

Les figures 11 et 12 représentent l'allure de la modulation (1) introduite par un tel type de structure, sur les droites réciproques)10(et)11(. Nous pouvons en particulier noter les maxima (101) sur la bande)10(et (112) sur la bande)11(; leur forme et leur intensité seront fonction de la valeur attribuée à σ_r.
Quand $\sigma_r \to 0$ (graphite normal) ces maxima plus ou moins diffus tendent à former des pics bien définis.

B/ Structure hexagonale mais tolérance δ_c sur l'équidistance des plans

1/ *Loi de dispersion gaussienne*

Ce graphite est constitué par une séquence hexagonale normale de plans ABAB mais la distance entre les plans graphitiques est variable tout en restant voisine de la distance moyenne, 3,40 Å par exemple.

(1) *Les calculs ont été effectués à l'aide d'un ordinateur I.B.M.1620. Nous remercions Monsieur AMIEL qui a bien voulu se charger de leur programmation.*

Nous supposerons que la loi de dispersion des distances autour de cette valeur moyenne est donnée par une fonction de Gauss.

$$f(\delta_c) = \frac{1}{\sigma_c \sqrt{2\pi}} e^{-(\delta_c)^2/2\sigma_c^2}$$

δ_c est l'écart à la valeur moyenne 3,40 Å et σ_c est l'écart type de la fonction de Gauss.

Le calcul de la fonction de modulation est conduit de la même manière que dans l'exemple précédent : nous étudions tout d'abord la distribution de Patterson correspondant à une telle structure, nous calculons ensuite la transformée de Fourier en séparant la contribution des plans pairs de celle des plans impairs.

Nous obtenons alors en posant $\alpha = e^{-2\pi^2\sigma_c Z^2}$

Si $-h+k = 3n$ $\qquad M(Z) = 4 \dfrac{1-\alpha^2}{1-2\alpha\cos 2\pi Z + \alpha^2}$

Si $-h+k = 3n \pm 1$ $\qquad M(Z) = \dfrac{(1-\alpha^2)(1-\alpha\cos 2\pi Z+\alpha^2)}{1-2\alpha^2\cos 4\pi Z+\alpha^4}$

La figure 13 montre l'allure de la modulation correspondant à cette hypothèse de structure.

Nous observons l'étalement des pics (00ℓ) en maxima diffus; lorsque σ_c devient suffisamment grand ces maxima disparaissent peu à peu. Une tolérance δ_c sur l'équidistance des plans provoque par conséquent un élargissement des pics de diffraction (00ℓ).

2/ *Loi de dispersion non gaussienne.*

Le fait de prendre une gaussienne pour représenter la fluctuation δ_c est certainement assez loin de la réalité; on ne peut pas dire par exemple que les probabilités de trouver entre deux plans voisins des distance de 3,45 Å et de 3,35 Å sont égales. Il faut donc choisir une fonction de probabilité dissymétrique pour mieux tenir compte du phénomène physique. La courbe la plus proche de la réalité serait une courbe analogue à celle représentée sur la figure 14. Malheureusement, ce type de courbe est difficile à utiliser à cause des difficultés présentées par le calcul de sa transformée de Fourier.

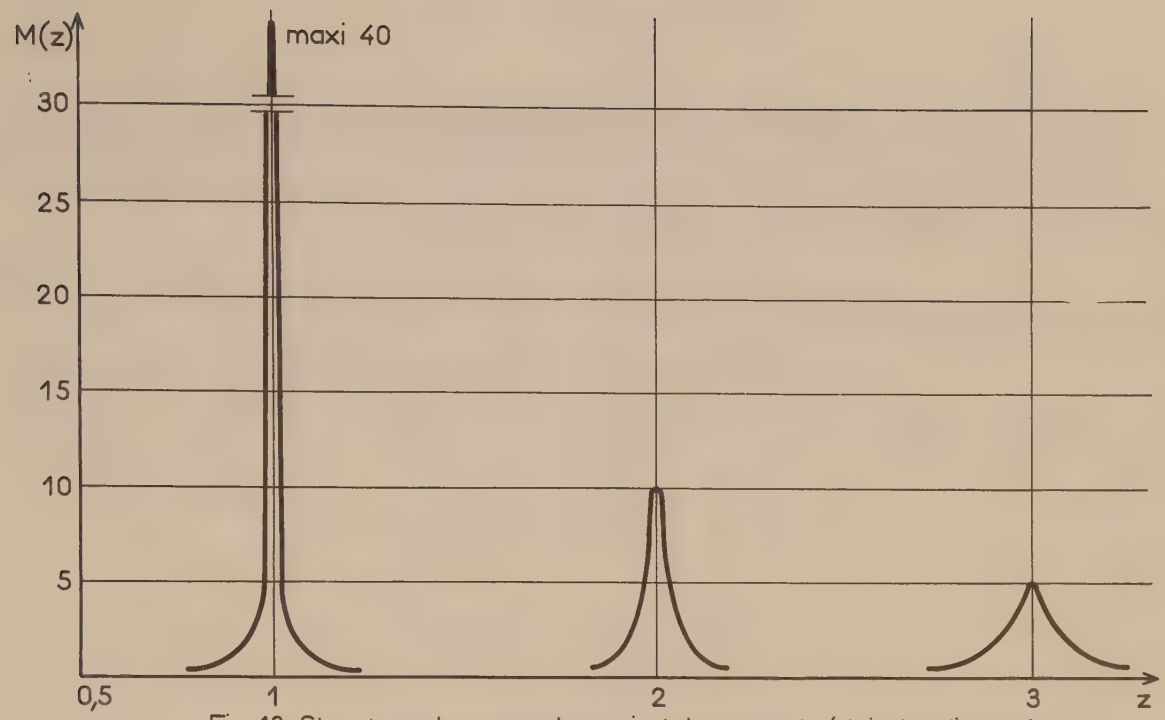


Fig. 13_Structure hexagonale mais tolerance δ_c (loi de dispersion gaussienne) sur l'équidistance des plans : modulation introduite sur la droite réciproque)00(

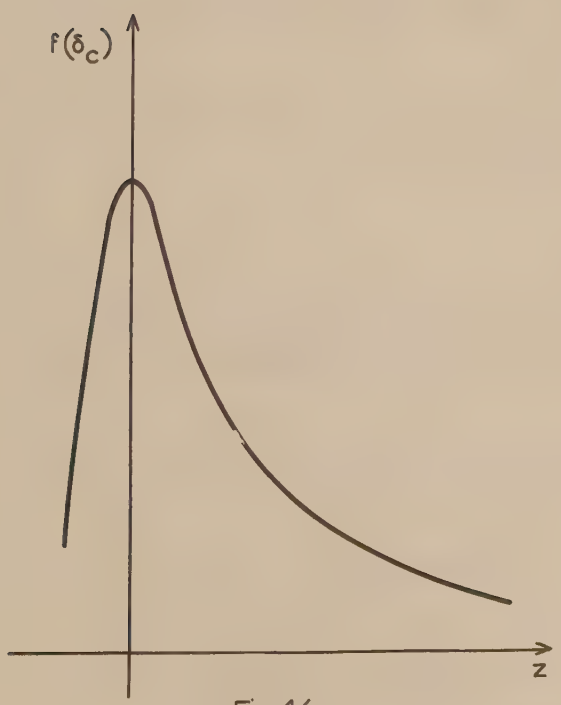


Fig. 14_

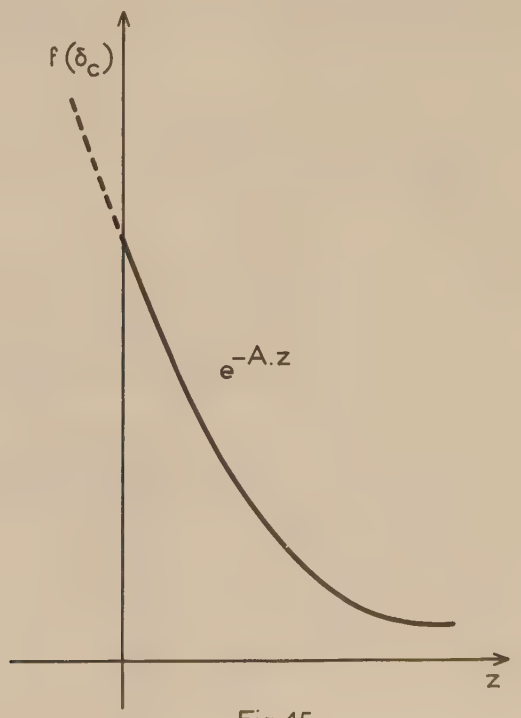


Fig. 15

Aussi nous avons choisi une courbe en $e^{-A(\delta_c)}$ représentée sur la figure 15; cette courbe plus proche de la réalité que la courbe de Gauss permettrait peut-être d'expliquer la dissymétrie existant sur les courbes de diffraction (002) et (004).

La loi de dispersion des distances entre plans est donnée par une fonction de la forme $f(\delta_c) = A.e^{-A(\delta_c)}$ limitée à $\delta_c > 0$.

Pour la distribution de Patterson et sa transformée de Fourier, nous obtenons pour expression de la fonction de modulation :

$$M(Z) = 4\,\frac{B^2 - A^2}{B^2 - 2A^2\cos 2\pi Z + 2A2\pi Z\sin 2\pi Z + A^2} \qquad \text{si } -h+k = 3n$$

et $$M(Z) = 4\,\frac{B^2\cos 2\pi Z + A^2\cos 4\pi Z + A2\pi Z\sin 4\pi Z}{B^2 - A^2 - 2A^2\cos 4\pi Z + 2A2\pi Z\sin 4\pi Z} \qquad \text{si } -h+k = 3n$$

avec $B^2 = A^2 + 4\pi^2 Z^2$.

La figure 16 représente l'allure de la variation de M(Z) en fonction de Z pour la raie (002); nous constatons une dissymétrie de la raie accompagnée d'un déplacement du maximum d'autant plus accentué que A est faible.

Le maximum qui lui correspond sur le spectre enregistré donne la valeur θ caractéristique de la distance moyenne entre plans (et non la distance la plus fréquente).

C/ Structure hexagonale mais tolérance δ_c sur l'équidistance des plans accompagnée d'une tolérance δ_r sur les translations planes.

Ce graphite est constitué par une séquence hexagonale de plans ABAB mais avec une tolérance δ_c sur l'équidistance des plans et de plus les translations planes ne sont pas rigoureusement égales à $\vec{\Delta}$.
La distribution des fréquences de l'écart δ_r à la valeur $\vec{\Delta}$ est représentée par :

$$f(\delta_r) = \frac{1}{\sigma_r\sqrt{2\pi}}\,e^{-\frac{(\delta_r)^2}{2\sigma_r^2}}$$

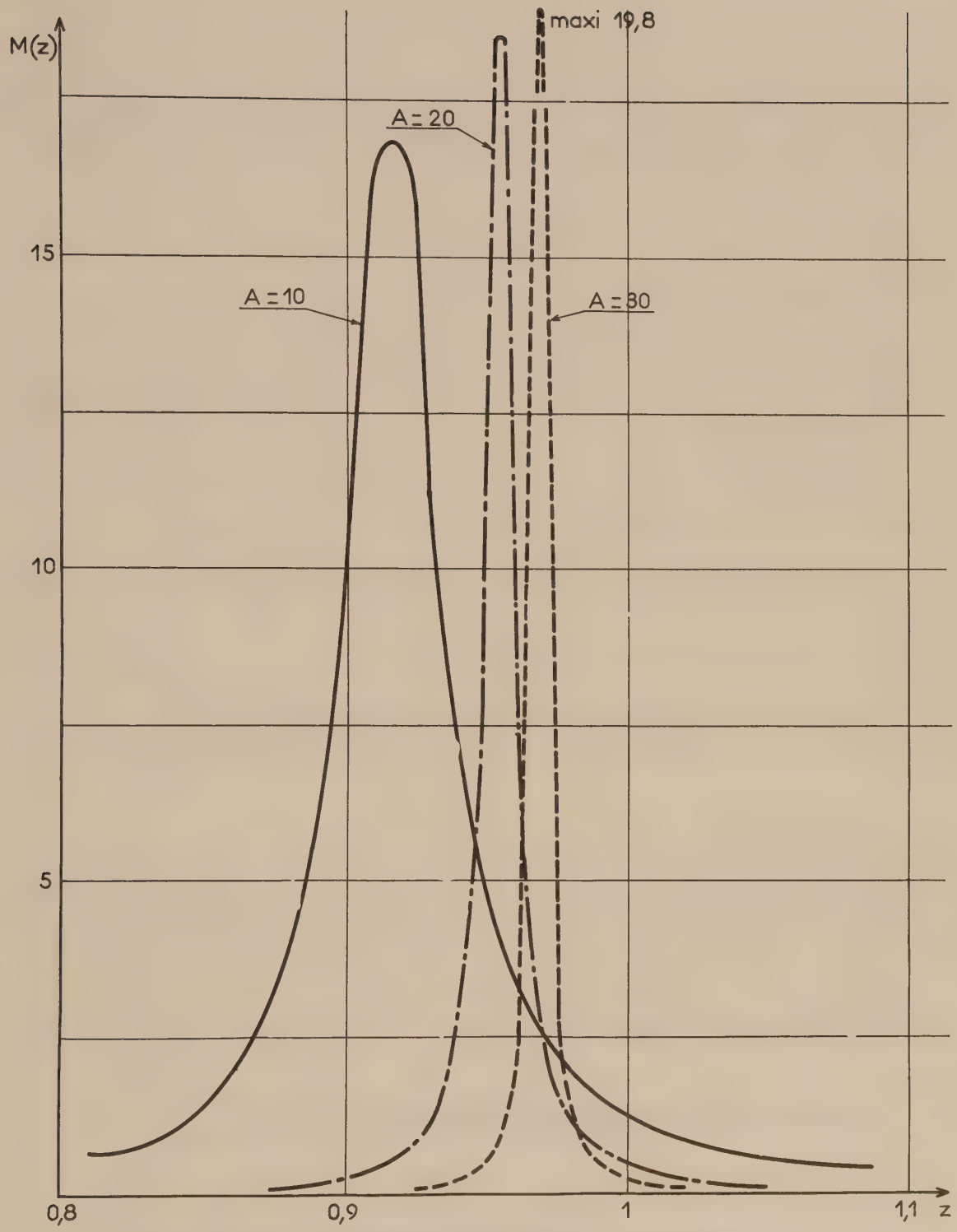


Fig.16_Structure hexagonale mais tolérance non gaussienne sur l'équidistance des plans: modulation introduite sur la droite réciproque)00(au voisinage de z = 1

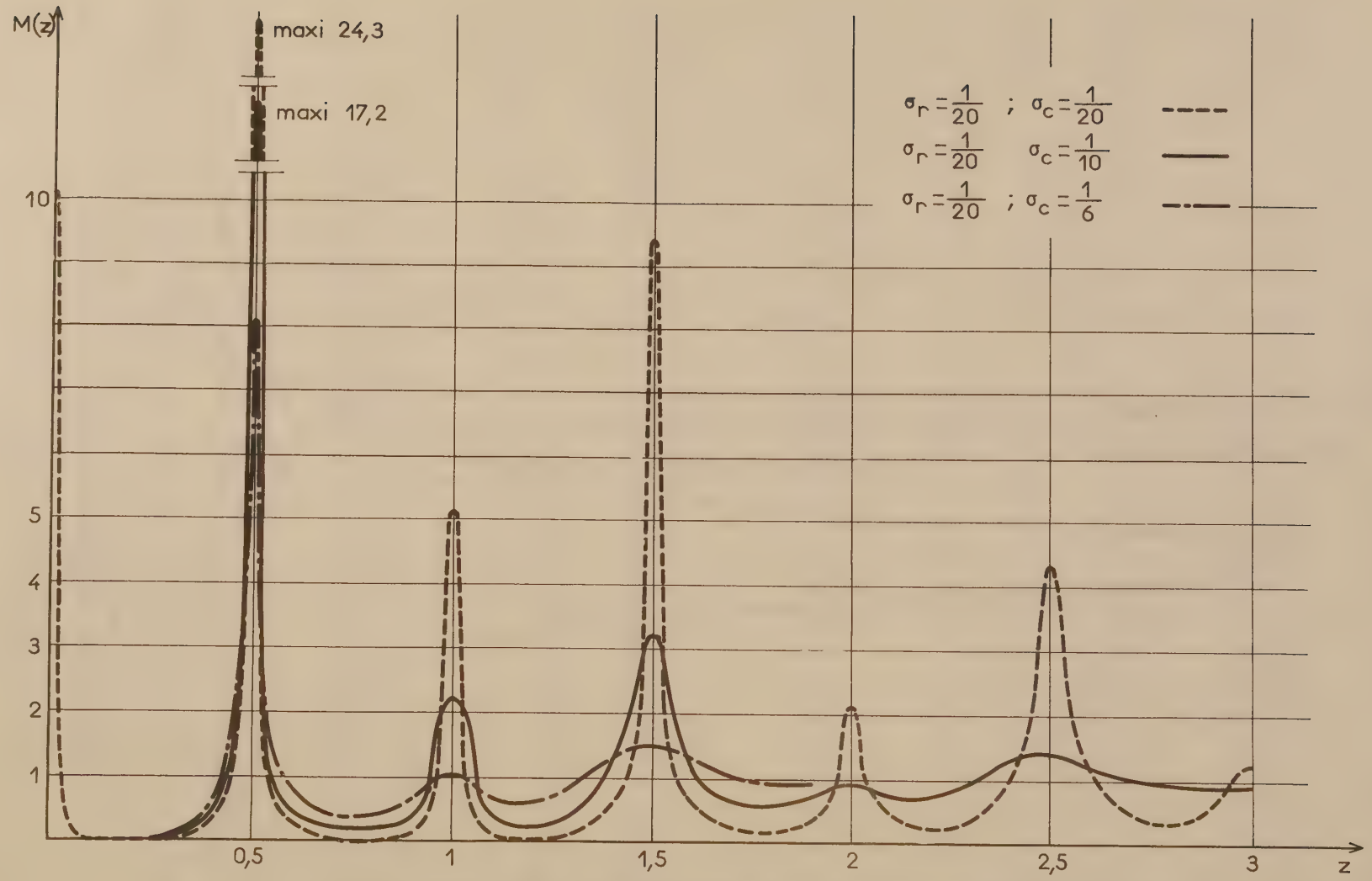


Fig. 17_ Tolérance δ_c sur l'équidistance des plans, accompagnée d'une tolérance δ_r sur les translations planes : modulation introduite sur la droite réciproque)10(pour diverses valeurs de σ_r et σ_c.

alors que la distribution des fréquences de l'écart δ_c à la valeur moyenne est représentée également par une fonction de Gauss.

$$f(\delta_c) = \frac{1}{\sigma_c \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\delta_c)2}{2\sigma_c^2}}$$

En utilisant la même méthode de calcul que dans les exemples précédents, nous obtenons les expressions suivantes pour les fonctions de modulation

$$M(Z) = 4\frac{1-\alpha^2}{1-2\alpha\cos 2\pi Z + \alpha^2} \qquad \text{si } -h+k = 3n$$

$$M(Z) = \frac{(1-\alpha^2)(1-\alpha\cos 2\pi Z+\alpha^2)}{1-2\alpha^2\cos {}_4\pi Z+\alpha^4} \qquad \text{si } -h+k \neq 3n$$

En posant cette fois-ci : $\alpha = e^{-2\pi^2(\sigma_r^2 R^2_{hk0}+\sigma_c^2 Z^2)}$

les figures 17 et 18 représentent l'allure de cette fonction de modulation sur les droites réciproques)10(et)11(.

- Nous observons que les différents types de désordre introduits se manifestent sur les diffractogrammes par des modulations telles que (101) ou par une dissymétrie des raies (00ℓ); ce sont bien les accidents les plus notables observés sur les diffractogrammes des cokes de brai (5) (6) ou des pyrocarbones en voie de graphitation. Il est donc possible qu'il existe dans les structures prégraphitiques les types de désordre que nous venons d'envisager mais nous pouvons envisager d'autres types de désordre.

- Courbure des plans graphitiques (7)

Nous avons effectué le calcul des diffractogrammes correspondant à ce type de défaut en admettant que nous avions affaire à une courbure cylindrique. Nous observons une dissymétrie importante des raies (00ℓ) mais en sens inverse de celle qui est généralemen observée sur les diffractogrammes : il ne semble donc pas qu'il y ait lieu de faire intervenir l'hypothèse d'une courbure d'ensemble des plans.

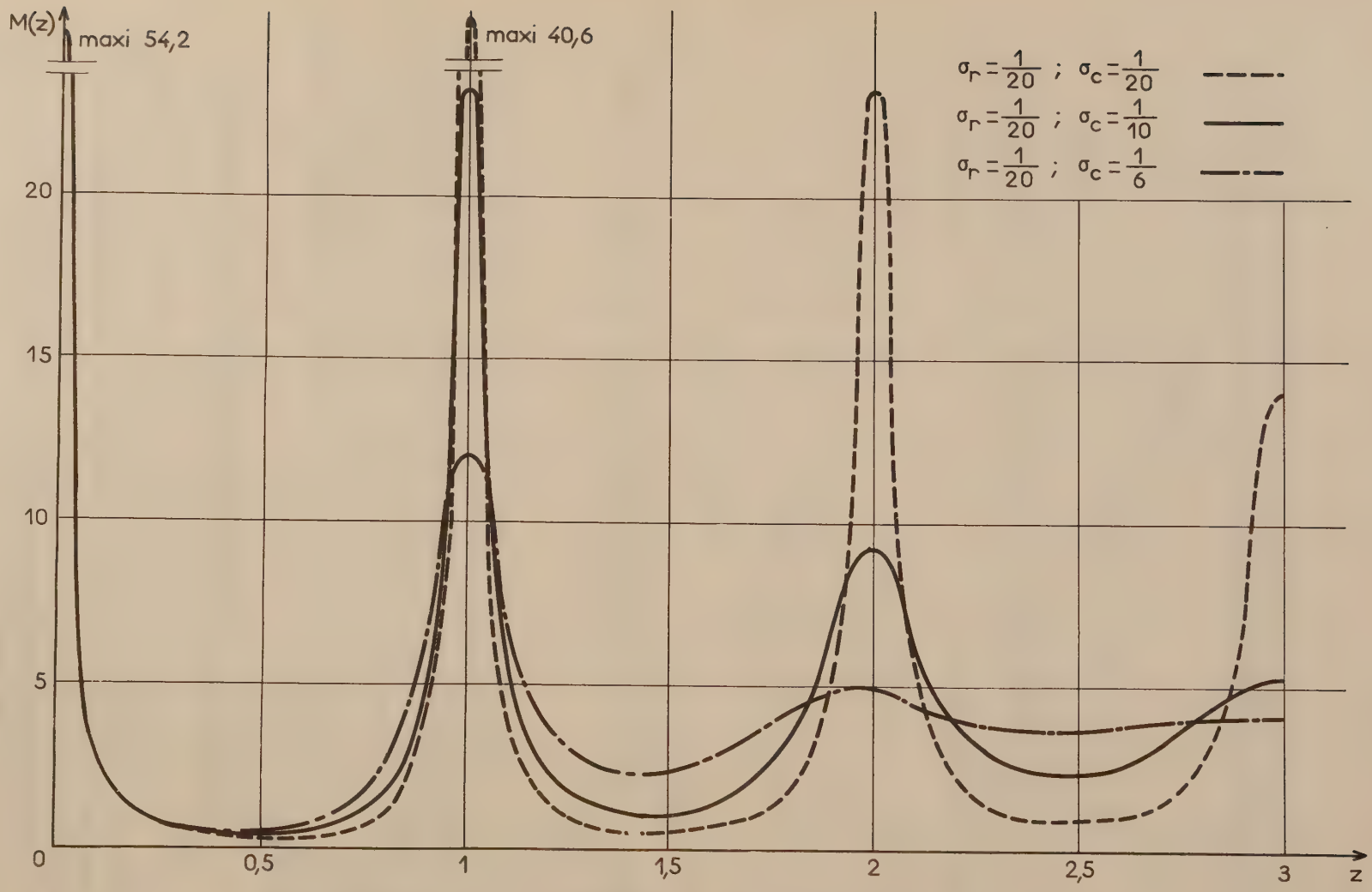


Fig. 18_Tolérance δ_c sur l'équidistance des plans, accompagnée d'une tolérance δ_r sur les translations planes : modulation introduite sur la droite réciproque)11(pour diverses valeurs de σ_r et σ_c.

- Atomes en dehors du plan (8)

On peut supposer que les plans graphitiques ne sont pas parfaits et que les atomes de carbone peuvent s'écarter légèrement du plan moyen.

- Structure interstratifiée

AMIELL (9) a calculé le spectre de diffraction correspondant à une "structure interstratifiée", c'est-à-dire à une structure formée de deux sortes de feuillets structuraux ne différant que par leur encombrement dans la direction c (feuillets "d'épaisseurs" légèrement différentes). L'hypothèse a été envisagée par J. MERING (10) qui avait déjà traité le problème à propos des argiles interstratifiées.

Quel que soit le modèle théorique du cristal, la figure réciproque $|F(XYZ)|^2$ est encore affectée d'une convolution $F|(XYZ)|^2 * |\Gamma(R.Z)|^2$ due au facteur de forme qui s'introduit lorsque les cristallites constituant l'échantillon sont de très petite dimension.

V - MODELES THEORIQUES DE FORMES ET DIMENSIONS CRISTALLINES.

A/ Raies (00ℓ)

1/ *Raies (00ℓ) du graphite hexagonal sous forme de cristallites très fins.*

DOÏ (11) a fait une hypothèse sur la forme donnée à la fonction $p(0, Z_0)$ utile dans ce cas (1) en la représentant par une fonction exponentielle :

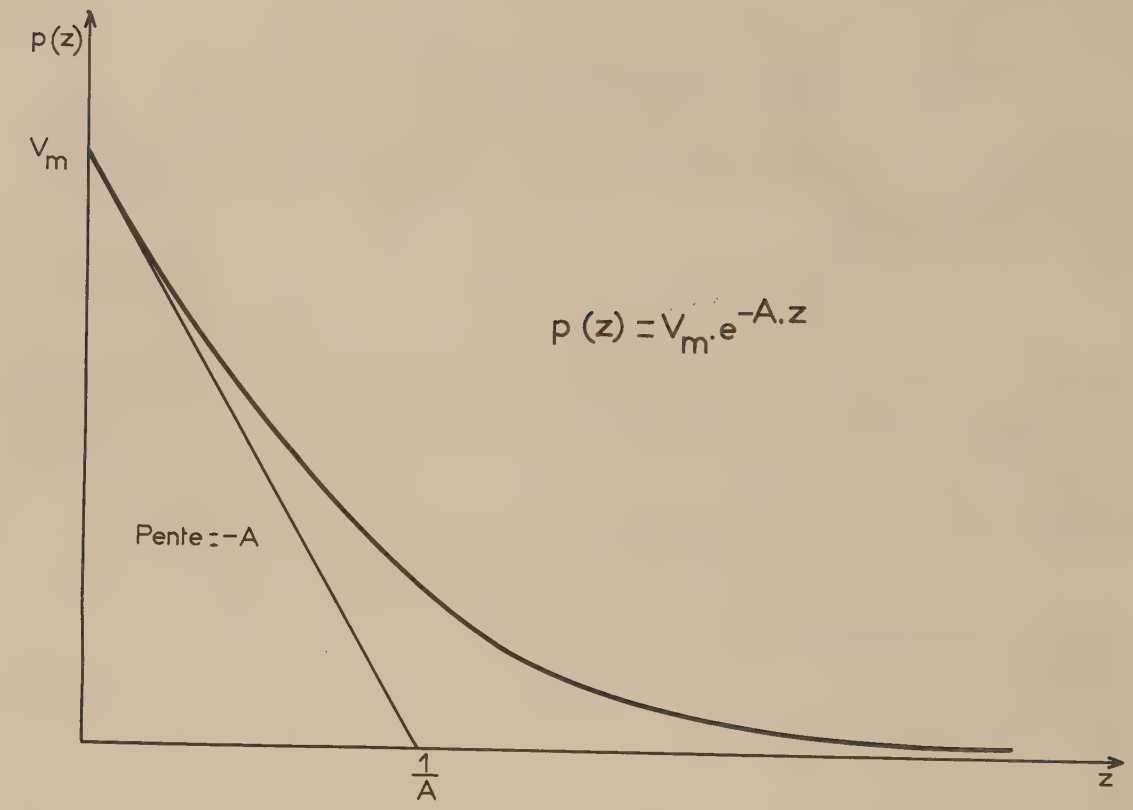
$$p(Z) = V_m e^{-A|Z|} \qquad \text{(Fig. 19)}$$

La forme de cette fonction est en effet conforme à celle qui peut lui être attribuée à priori (2).

(1) *valeur de $p(r,z)$ suivant l'axe z, pour $r = 0$.*

(2) *Nous avons alors* : $p'(Z) = -A\, V_m\, e^{-AZ}$
$p''(Z) = A^2\, V_m\, e^{-AZ}$

On démontre (2) que $p'(z)$ représente la fréquence intégrée de la dimension z et $p''(z)$ sa fréquence propre.



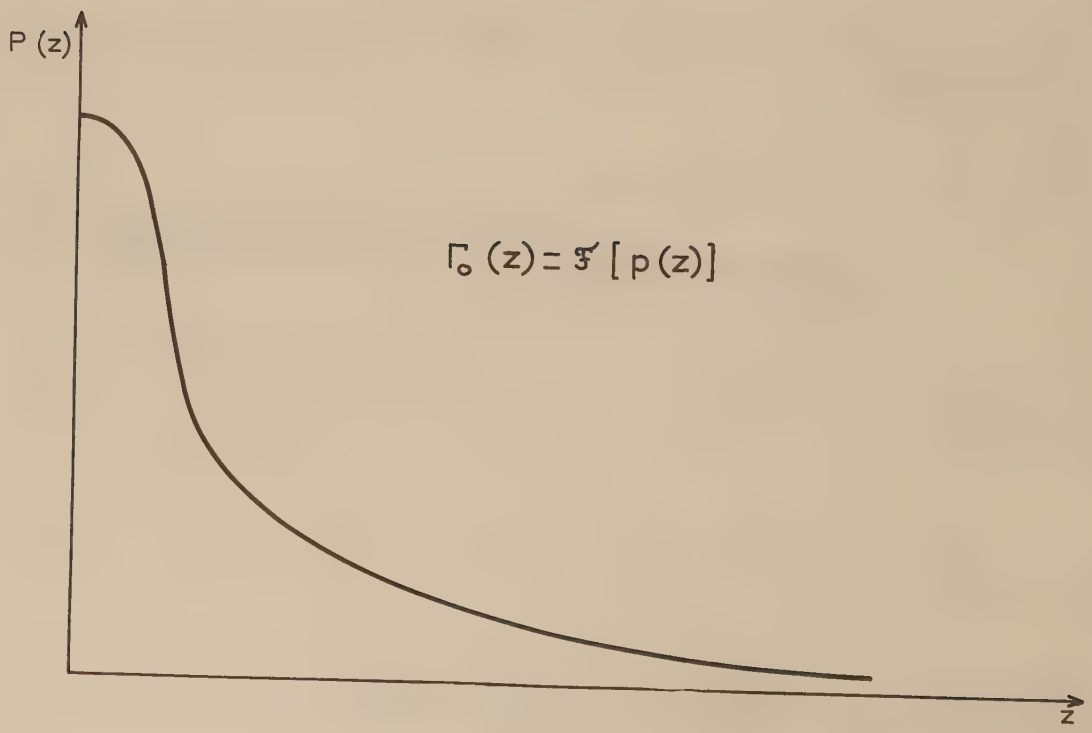


Fig: 19

L'ordonnée à l'origine V_m représente le volume moyen des cristallites, la pente de la tangente à l'origine ($-A\ V_m$) correspond à la valeur moyenne de l'aire des sections maxima des cristallites par les plans (001) perpendiculaires à Z; la tangente à l'origine coupe l'axe des Z en $\bar{L}_c = \frac{1}{A}$. $\bar{L}_c$ est la valeur moyenne de l'épaisseur des cristallites dans la direction c; ce paramètre a été défini par MAIRE et MERING (11) (12) à la suite des travaux de BERTAUT (2) de HOUSKA et de WARREN (13) (14).

La transformée de Fourier de la fonction p(z) est égale à $\Gamma_0(Z)$.

$$\Gamma_0(Z) = \frac{2\ A\ V_m}{A^2 + 4\ \pi^2\ Z^2} \qquad \text{(fig. 19)}$$

$\Gamma_0(Z)$ représente la distribution radiale de la densité réciproque à l'intérieur de la couche sphérique 00ℓ.

Le "profil pur" de la raie (00ℓ) est alors l'intersection de cette couche sphérique avec la sphère d'Ewald. Si la dimension de $|\Gamma(R.Z)|^2$ est $\ll \frac{1}{\text{Å}}$ c'est-à-dire si les cristallites ont des dimensions supérieures à 35 Å, nous pourrons confondre l'anneau sphérique commun à la sphère d'Ewald et à la couche sphérique (00ℓ), avec l'anneau cônique appartenant au cône tangent à la sphère aux points correspondants à la valeur 2θ du maximum.

Le profil inscrit sur la sphère est alors :

$$\Gamma_0(R') = \frac{2\ A\ V_m}{A^2 + 4\ \pi^2 R'^2} \quad \text{avec} \quad R' = \frac{R}{\cos\theta_{00\ell}}$$

Cette fonction multipliée par le coefficient $|F\ (00\ell)|^2$ puis mise à l'échelle L.P. représente la raie pure en vraie grandeur. Pour obtenir la raie réelle observée, il resterait à faire la convolution avec $S(\theta)$ spectre de dissipation de l'appareil utilisé.

2/ *Raies (00ℓ) d'un prégraphite sous forme de cristallites très fins*

Les distances d_{002} admettent alors une certaine tolérance par rapport à une valeur moyenne et la fonction $\Gamma_0(Z)$ devra être remplacée par la fonction :

$$\Gamma_0(Z) \ * \ M(Z)$$

M(Z) étant la modulation introduite sur la droite réciproque)00(par la non équidistance des plans.

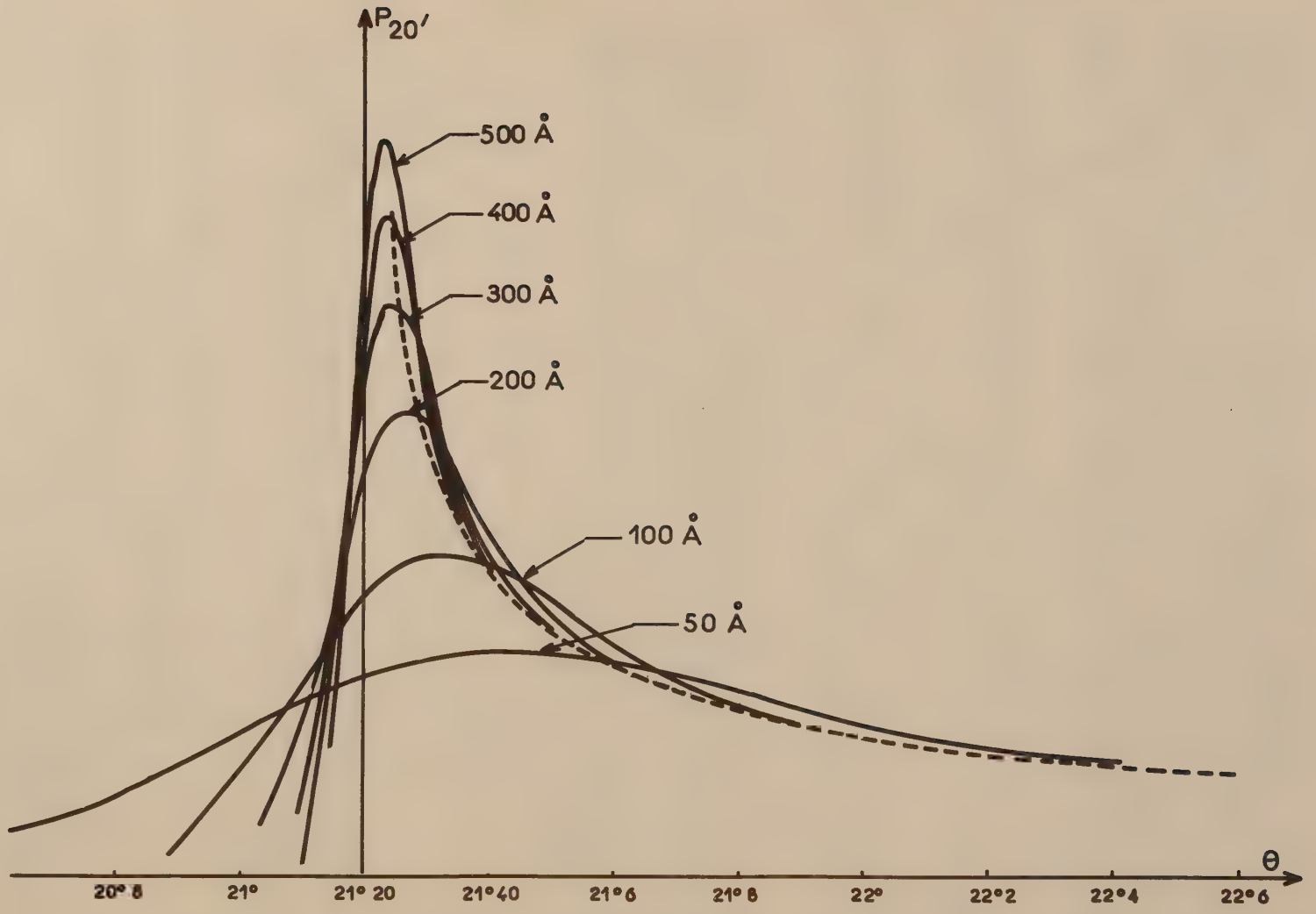


Fig. 20_Profils théoriques de diffraction calculés en utilisant la méthode de Warren.

B/ Bandes)hk(et raies (hk0)

1/ *Raie (hk0) du graphite hexagonal sous forme de cristallites très fins.*

Nous pouvons définir une fonction p(r) du même type que précédemment

$$p(r) = V_m \cdot e^{-B.r.}$$

qui a pour transformée de Fourier

$$\Gamma_0(R) = \frac{2 B V_m}{B^2 + 4 \pi^2 R^2}$$

Ici la section moyenne des cristallites devient $V_m B$ et la dimension moyenne $r_m = \frac{1}{B}$. Cette valeur 1/B correspond au paramètre $\bar{L}_a$ défini dans la littérature.

2/ *Bande)hk(d'un prégraphite sous forme de cristallites très fins.*

WARREN (15), puis BRINDLEY et MERING (16) ont calculé les profils de bande pour des structures en couches désordonnées et ces calculs purent s'appliquer à l'analyse des bandes)hk(d'un carbone prégraphitique turbostratique.

- Lorsque le carbone n'est pas encore graphité, les pics (10 ℓ) se confondent en une bande continue)10(dont le profil correspond à ceux représentés sur la figure 20. (1)

L'intensité diffractée est alors donnée par une formule établie par WARREN (15) :

(1) *L'effet de facteur de forme, l'épaississement de ces bandes, s'explique dans l'espace réciproque par la convolution de la droite)10(non modulée par la fonction réciproque* $|\Gamma(R,Z)|^2$

$$P(2\theta) = \frac{K_m F^2 (1+\cos^2 2\theta)}{(2 \sin\theta)^{3/2}} \left(\frac{L_a}{\sqrt{\pi}\,\lambda}\right)^{1/2} F(a) \qquad (1)$$

où $a = 2\sqrt{\pi}\,\frac{L_a}{\lambda}(\sin\theta - \sin\theta_0)$

θ_0 correspond à la position théorique du maxima de la bande de diffraction considérée; F(a) est un facteur de forme dont WARREN donne la variation en fonction de a :

$$F(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2-a)^2} dx \quad \text{où} \quad x = \psi(\sqrt{\pi} L_a \frac{r}{2\lambda})^{1/2}$$

L'expression (1) est valable si $a < 3$ -. Si $a > 3$ on doit la remplacer par :

$$P'(2\theta) = \frac{K_m F^2 (1+\cos^2 2\theta)}{4 \sin\theta (\sin^2\theta - \sin^2\theta_0)^{1/2}} \qquad (2)$$

Nous voyons donc que à chaque valeur de $\bar{L}_a$ correspond un profil de bande différent. C'est ce que nous avons calculé sous forme d'abaques; ces abaques sont limitées à 50 Å $< \bar{L}_a <$ 500 Å avec des variations de 10 en 10 Å (Figure 20). Ces courbes ont été normalisées à la même intensité maximale (Figure 21); il suffit pour déterminer $\bar{L}_a$ de chercher quelle est celle d'entre elles dont le profil se superpose le mieux à celui de la courbe expérimentale normalisée de la même manière. La superposition est en général excellente pour la tête de bande, mais elle devient moins bonne lorsqu'on s'éloigne du sommet.

- Lorsque la graphitation commence et que les lits graphitiques s'ordonnent, on ne peut plus supposer que $|F(hkl)|^2 = c^{te}$. En effet, la tendance à l'orientation des plans les uns par rapport aux autres fait apparaître des modulations sur les lignes réciproques et nous avons maintenant :

$$|F'(hkl)|^2 = M \times |F(hkl)|^2 \qquad \text{(voir exemples ci-dessus)}$$

Les bandes)10(et)11(du diffractogramme sont alors déformées par la modulation et il apparaît des bosses (101) et (112) qui se superposent au profil des bandes)10(et)11(. La méthode préconisée par MERING, consiste à isoler cette bosse (101) du reste de la bande)10(. Certaines précautions doivent être précisées pour réaliser une extrapolation valable du profil turbostratique sous la bosse

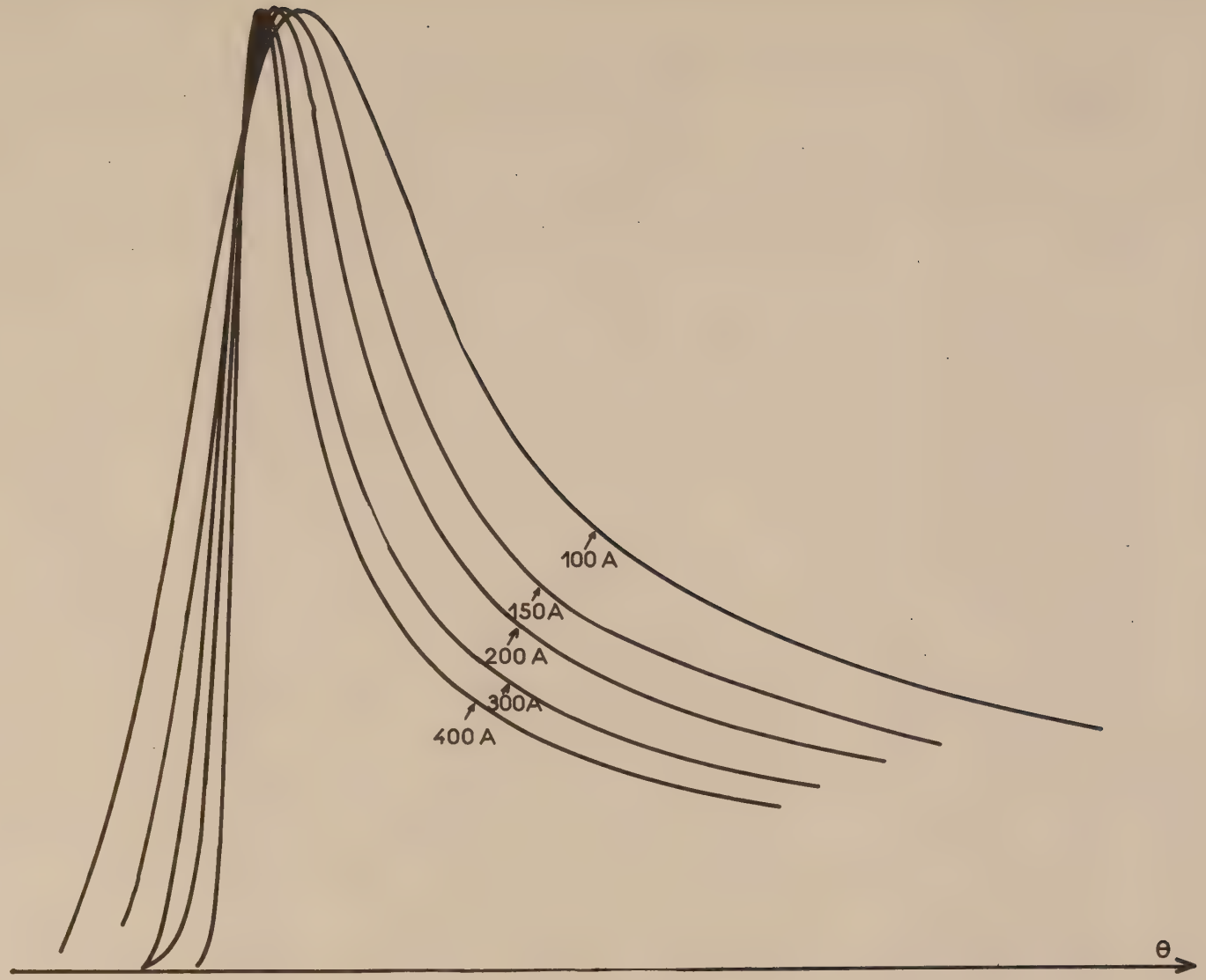


Fig. 21_ Profils théoriques normalisés.

(101). On détermine ensuite $\overline{L}_a$ en superposant ce profil avec les abaques précédentes.

BOURAOUI (17) utilise une méthode de détermination du diamètre des couches qui est plus élaborée et qui consiste à analyser plusieurs bandes successives pour essayer d'éliminer les effets de distorsion; il obtient ainsi des valeurs un peu différentes de celles obtenues par cette méthode mais la technique utilisée est beaucoup plus laborieuse et conduit vraisemblablement à un paramètre dont la signification diffère notablement de celle de $\overline{L}_a$ déterminée par la méthode de Warren-Méring.

VI - CONCLUSION.

Cet essai bien incomplet montre la diversité des modèles qu'il est possible d'utiliser dans un essai d'interprétation des diagrammes de diffractions fournis par des carbones prégraphitiques. Il est à peu près certain qu'étant donné le nombre de paramètres qu'il est possible de faire varier et le nombre de modèles que l'on peut combiner entre eux, il sera toujours possible d'accorder le profil théorique calculé à partir d'un modèle plus ou moins complexe avec le profil expérimental; ceci est d'autant plus probable que dans l'état actuel de la technique il est encore difficile de déterminer les profils des raies au-delà de $\theta = 60°$. Seul BOURAOUI (16) a analysé des bandes de diffraction au-delà de cette valeur de θ .

On a donc en général une vue très incomplète du spectre de diffraction et de plus en plus imprécise à mesure que θ augmente. Il n'est pas étonnant que dans ces conditions les cristallographes aient encore une vue incomplète du processus de graphitation (18).

B I B L I O G R A P H I E

1.- R. GAY & H. GASPAROUX - Les carbones - Edit. Masson Ch. III 1965.

2.- F. BERTAUT - Acta Cryst 1950 - 3 - 14

3.- F. MARCE - Thèse de 3ème cycle - Bordeaux 1961

4.- A.R. STOKES - Proc. Phys. Soc. (London) 1948 - 61 - 382

5.- R.E. FRANKLIN - Acta Cryst 1950 - 8 - 107

6.- R.E. FRANKLIN - Acta Cryst 1951 - 4 - 253

7.- H. GASPAROUX - Thèse de 3ème cycle - Bordeaux 1962

8.- A. BOURAQUI - Thèse de doctorat ès sciences - Paris (à paraître)

9.- J. AMIELL - Thèse de 3ème cycle - Bordeaux 1964

10.- J. MERING - Acta Cryst 1949 - 2 - 371-377

11.- J. MAIRE et J. MERING - Proc. of 4 conf. on Carbon Buffulo 1959

12.- J. MAIRE et J. MERING - J. Chim. Phys. 1960 - 57-803

13.- B.E. WARREN - Proc. of 2^{sd} Conf on Carbon - Buffulo 1955

14.- C.R. HOUSKA et B.E. WARRAN - J. App. Phys 1954 - 25 - 1503

15.- B.E. WARREN - Phys. Rev. 1941 - 59 - 693

16.- G.W.BRINDLEY et J. MERING - Acta Cryst. 1951 - 4 - 441

17.- A. BOURAOUI et J. MERING - Carbon - Vol. 1 N° 4 - Page 465

18.- J. MAIRE et J. MERING - Les carbones - Edit. Masson - Ch. IV - 1965

DEUXIEME PARTIE

CINETIQUE DE GRAPHITATION D'UN COKE DE BRAI

INTRODUCTION

Au cours de la pyrolyse d'une matière organique quelconque, les atomes de carbone forment des liaisons nouvelles qui engendrent des systèmes organisés dont le terme ultime est le graphite. C'est cette transformation progressive de la substance carbonée initiale en carbone prégraphitique puis en graphite qui est appelée graphitation (1), (2).

De très nombreuses études portent sur l'évolution des propriétés structurales et électroniques des carbones graphitables en fonction de la plus haute température à laquelle a été porté l'échantillon (HTT); une analyse de ces travaux a été faite en 1960 par A. PACAULT et A. MARCHAND (3), (4). Par contre les différents auteurs se sont peu occupés de l'influence de la durée de traitement thermique D à une température donnée. La durée de traitement est en général fixée d'une façon arbitraire : 10 minutes pour MROZOWSKI et KIIVE (5), 15 minutes pour OKADA (6), 1 h 30 pour BOY (7). Procéder ainsi revient à admettre que la température la plus élevée à laquelle est portée la matière première carbonée est le seul facteur conditionnant la structure et les propriétés électroniques des carbones prégraphitiques obtenus.

On trouve peu de recherches systématiques sur le processus de formation des produits graphités; l'étude de la cinétique de transformation pouvant certainement apporter une contribution à l'élaboration d'un mécanisme expliquant le processus de graphitation, nous avons entrepris en vue de compléter les résultats fragmentaires obtenus par divers auteurs, l'étude de l'influence de la durée de traitement D à une température (HTT) donnée sur les paramètres structuraux et les propriétés électroniques d'un coke de brai obtenu par pyrogénation à 1100°C d'un brai de houille (1).

(1) Le coke de brai utilisé a été fourni par la Société "Le Carbone Lorraine". C'est une des matières premières choisie par le Groupe Français d'Etudes des Carbones (G.F.E.C.).

I - ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS

Rappelons les quelques travaux publiés jusqu'à présent dans ce domaine.

- HONDA et OUCHI (8) les premiers mirent en évidence le rôle non négligeable de la durée de traitement thermique dans la préparation d'un carbone prégraphitique. A 1600°C ils notent une augmentation de la susceptibilité diamagnétique en fonction du temps de traitement, mais ils ne poussent pas leur étude au-delà d'une durée de traitement de deux heures; de plus, ils s'intéressent uniquement à des températures inférieures ou égales à 1600°C, c'est- à-dire à un domaine où l'organisation tripériodique du réseau graphitique n'existe pas encore.

- Un peu plus tard TARPINIAN (9) étudie la variation de l'espacement entre plans ($\bar{d}_{002}$) et de l'épaisseur des cristallites ($\bar{L}_c$), en fonction de la température de retraitement, d'une part, et, d'autre part, de la durée de traitement à une température donnée. Le produit utilisé dans cette étude est un coke de pétrole. Ce travail n'a pas été suffisamment développé pour qu'il soit possible d'en tirer des conclusions intéressantes : les durées de retraitement ne dépassent jamais 1 heure et sont même parfois inférieures à 10 minutes si HTT est supérieur à 2400°C; nos résultats expérimentaux montrent que de telles durées sont beaucoup trop courtes pour permettre de faire une étude complète de la cinétique de graphitation; il faut donc retenir uniquement de ce travail, l'influence de la durée de traitement D sur la structure cristalline de l'échantillon obtenu à une température HTT donnée.

- Le mémoire de FAIR et COLLINS (10) fournit des renseignements plus complets sur la variation des paramètres structuraux d'un carbone graphitique en fonction de la durée de traitement à des températures comprises entre 2000° et 3000°C.

Le produit de départ est constitué par des plaquettes provenant d'un bloc de coke de pétrole aggloméré par chauffage à 800° C. Les plaquettes ont ensuite été chauffées à différentes températures et durant des temps variables dans un four à résistance et sous atmosphère d'argon. Afin d'éviter des déformations mécaniques trop importantes qui auraient rendu impossibles les mesures de résistivité faites ultérieurement, les plaquettes furent portées de la température ordinaire à la température du four en un temps voisin de 7 minutes.

Les résultats obtenus par FAIR et COLLINS semblent montrer que le degré de graphitation $\bar{g}$ défini par MAIRE et MERING

(11) atteint une valeur limite qui dépend de HTT et que la vitesse de croissance de $\bar{g}$ est d'autant plus grande que la température est élevée. Les auteurs appellent θ la fraction de plans organisés suivant une structure turbostratique ($\theta = 1 - \bar{g}$) et analysent les courbes $\theta = f(D)$. Après avoir constaté que la cinétique de la réaction, suivie par la mesure de θ ne pouvait pas être analysée par une loi du premier ordre, ils ont proposé deux équations empiriques qui paramètrent convenablement leurs courbes expérimentales.

$$(1) \qquad -\frac{d\theta}{dD} = k\theta^2 \cdot e^{-\frac{E_0 - B \log\theta}{RT}}$$

$$(2) \qquad -\frac{d\theta}{dD} = k\theta^2 \cdot e^{-\frac{E_0 + B/\theta}{RT}}$$

Ce formalisme revient à admettre qu'il y a un seuil d'énergie E_0 correspondant à l'énergie nécessaire pour amorcer une orientation entre plans. Une fois ce seuil franchi, E (énergie d'activation apparente) augmenterait avec le degré de graphitation (c'est-à-dire avec la température de traitement) pour devenir très grande lorsque le coke a une structure voisine de celle du graphite (θ faible).

L'énergie d'activation définie ainsi par FAIR et COLLINS diffère donc notablement d'une énergie d'activation classique correspondant à deux réactions identiques (donc ayant même limite : ici le graphite) mais ayant lieu à des températures différentes.

- C'est d'une manière totalement différente que FISCHBACH (12), (13), (14) interprète les résultats expérimentaux qu'il a obtenus lors de l'étude de la cinétique de graphitation d'un coke de pétrole et d'un graphite pyrolytique. Le degré d'avancement de la réaction a été suivi par l'étude aux Rayons X de la variation de la distance $\bar{d}_{002}$ entre deux plans graphitiques consécutifs, lors du retraitement thermique.

FISCHBACH admet que la "réaction" de graphitation peut s'expliquer par la superposition de plusieurs réactions du premier ordre avec une large distribution des valeurs des constantes de vitesse. Nous effectuerons lors de la discussion et de l'interprétation des résultats, une analyse détaillée des travaux de FISCHBACH et de l'interprétation qui en est donnée.

- MAZZA a également apporté une contribution importante à l'étude de la graphitation d'un coke de brai en suivant la cinétique de la réaction à l'aide de la susceptibilité diamagnétique (15), (16), (17) de la distance $\overline{d}_{002}$ entre plans graphitiques consécutifs et du diamètre moyen $\overline{L}_a$ de ces plans. Dans ce travail, le temps de traitement atteint 10 jours et la cinétique de la réaction diffère suivant que HTT est inférieure ou supérieure à 2000°C.

Il faut également citer les travaux de NODA (18) qui a étudié l'influence de la pression sur la cinétique de graphitation. Il a en particulier montré qu'une pression d'air de 4 mm de Hg au-dessus du coke de pétole permettait une graphitation beaucoup plus rapide que lorsque la pression est seulement de 0,1 mm de Hg. Ces travaux entrent plutôt dans le groupe des études concernant l'influence de l'atmosphère dans laquelle a lieu le retraitement sur la vitesse de graphitation.

Les travaux de MAZZA ayant mis en évidence la nature fondamentalement différente de la graphitation suivant que la température est supérieure ou inférieure à 2000° (Fig. 1) nous avons entrepris une étude systématique de la graphitation d'un coke de brai préparé à 1100°C en insistant particulièrement sur le domaine de température 2000-2200°. Nous avons pensé qu'il était intéressant de suivre parallèlement l'évolution de la susceptibilité diamagnétique $\overline{\chi}$ et du degré de graphitation $\overline{g}$ même lorsque HTT est supérieur à 2000°C. Nous avons également enregistré les bandes de diffraction (10 ℓ) afin de pouvoir suivre le développement du pic de modulation (101) caractéristique de l'organisation tripériodique du réseau graphitique.

II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

A/ Préparation des échantillons

Notre principal effort a porté sur le choix d'un mode de préparation des échantillons permettant d'obtenir des produits parfaitement définis et dont la fabrication soit bien reproductible.

1/ *Préparation du coke de brai servant de matière première. Appareillage utilisé pour effectuer les traitements thermiques.*

- La matière première utilisée est un coke de brai obtenu par pyrogénation à 1100° d'un brai de houille. C'est un solide pulvérulent qui est purifié par ébullition prolongée dans l'acide chlorhydrique, lavé longuement à l'eau distillée puis dégazé à 650°. Le produit est considéré comme magnétiquement pur lorsque sa susceptibilité magnétique reste constante à la suite de purifications renouvelées. Lors des traitements thermiques, le coke est contenu dans une coupelle en graphite (Fig. 2) de 3 cm de long, de forme hémicylindrique et munie d'un couvercle en graphite.

La température à laquelle est porté l'échantillon est mesurée par visée de la face A de la coupelle à l'aide d'un pyromètre optique à disparition de filament. Le pyromètre a été étalonné avec une lampe à ruban de tungstène Philips (19); la précision de la lecture est de 0,2 à 0,5 %.

- Le four utilisé pour les traitements thermiques est un four à résistance de graphite analogue à celui utilisé par MAZZA (20). Le tube de graphite nucléaire de 300 mm de longueur servant de résistance a un diamètre légèrement supérieur à celui de la coupelle (32 mm) et sert en même temps de tube laboratoire (Fig. 3).

Le four soigneusement isolé est refroidi à ses extrémités par une circulation d'eau intense; il est alimenté par l'intermédiaire d'un transformateur à bain d'huile refroidi dont le primaire comporte un régulateur d'induction et qui peut donner une intensité maximale de 1500 A sous 20 volts.

Il est possible à l'aide de cet appareillage d'obtenir des températures de l'ordre de 3000°C. A partir de 2900°, la détérioration du tube de graphite est extrêmement rapide et il n'est plus possible d'effectuer des traitements thermiques pendant des durées importantes.

Tous les traitements thermiques sont effectués sous atmosphère d'argon Nertal. Il est important de placer la coupelle dans une zone où la température est la plus homogène possible afin que la température au centre et à l'extrémité B de la coupelle soit la même que celle lue au pyromètre sur la face A. Pour ce faire, nous avons utilisé deux méthodes permettant de déterminer le gradient thermique régnant dans le four.

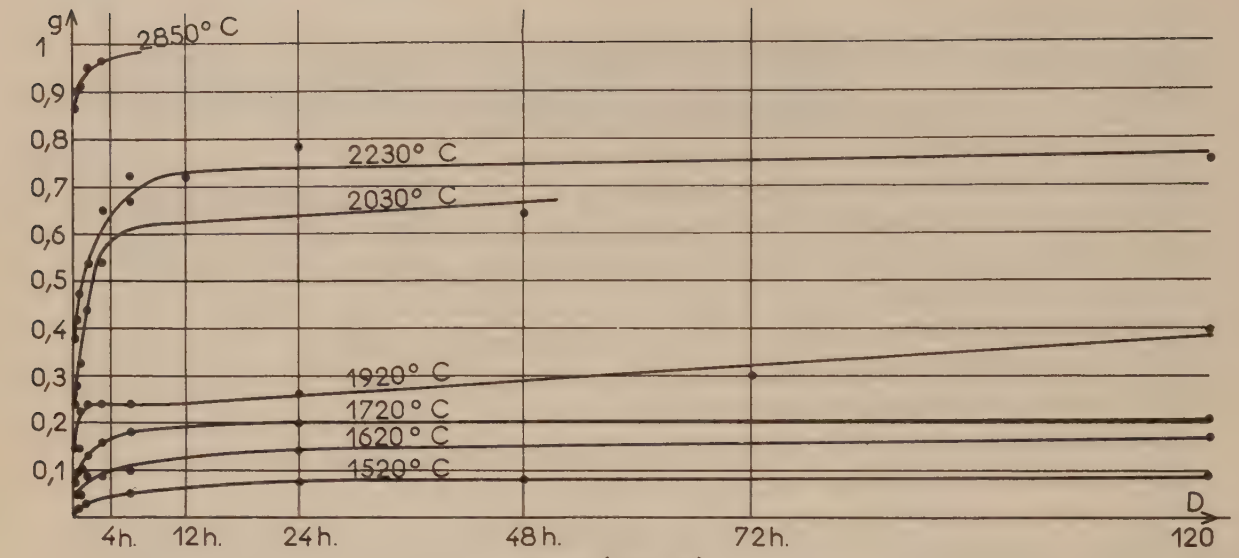


Fig. 1 (Réf. 17)

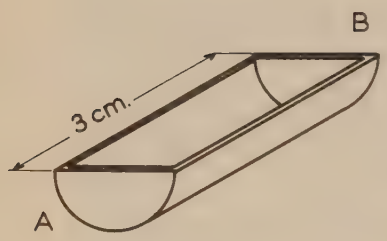


Fig. 2

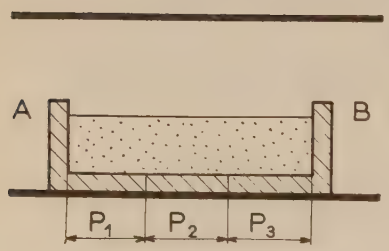


Fig. 3

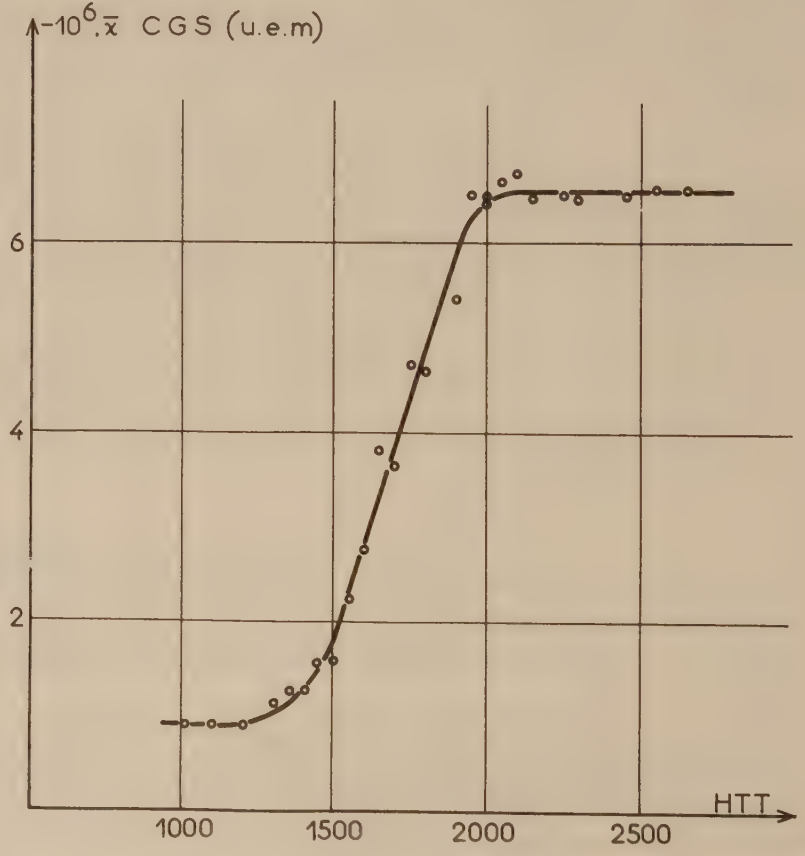


Fig. 4 (Ref. 7)

Méthode fondée sur la mesure des susceptibilités magnétiques

Nous savons (7) que la variation (à D constant) de la susceptibilité magnétique d'un coke de brai en fonction de HTT est quasi linéaire entre 1500° et 2000° C. Pour HTT = 1500°C et D = 1 h 30, la susceptibilité magnétique est égale à 1,6 (1) et elle devient égale à 5,6 si si HTT = 1900° et D = 1 h 30 (Fig. 4).

Ceci correspond à une variation de 4. pour un écart de température de 400°C.

Dans la zone de température comprise entre 1500° et 1900°C la mesure de la susceptibilité permet donc d'évaluer avec précision des écarts de température. Cette méthode est appliquée en divisant en trois fractions p_1 , p_2 et p_3 la substance contenue dans la coupelle de graphite (Fig. 3). On mesure les susceptibilités $\bar{\chi}_{p_1}$, $\bar{\chi}_{p_2}$ et $\bar{\chi}_{p_3}$ correspondant à ces trois fractions et on déplace la coupelle dans le four jusqu'à ce que la susceptibilité $\bar{\chi}_{p_1}$ soit aussi voisine que possible que celle de $\bar{\chi}_{p_3}$ et de $\bar{\chi}_{p_2}$. Lorsque la coupelle est bien placée $\bar{\chi}_{p_2}$ est en général très légèrement supérieur à $\bar{\chi}_{p_1}$ et $\bar{\chi}_{p_3}$. Dans ces conditions, le gradient de température est généralement inférieur à 10° d'un bout de la coupelle à l'autre.

Cette méthode mise au point par MAZZA (16) (19) n'est utilisable que lorsque la susceptibilité magnétique du produit préparé est inférieure à 6. Au delà de cette valeur, la susceptibilité ne varie plus avec HTT et la méthode devient donc inapplicable.

Afin de déterminer la modification du gradient thermique lorsque la température du four est supérieure à 2000°C, température à laquelle $\bar{\chi}$ atteint généralement 6, nous avons utilisé une méthode fondée sur la mesure du degré de graphitation.

Méthode fondée sur la mesure du degré de graphitation

En observant les courbes de la Fig. 6, on peut noter que la valeur du degré de graphitation $\bar{g}$ (11) passe de 0,44 pour HTT= 2160°C et D = 2 h à 0,55 pour HTT = 2200° et D = 2 h; $\bar{g}$ varie donc de

(1) *Les valeurs de la susceptibilité magnétique sont données en unités e.m.CGS au facteur - 10^{-6} près.*

0,11 alors que HTT varie seulement de 40°C. Nous avons donc un moyen efficace d'évaluer le gradient thermique du four aux alentours de 2200°C en mesurant les degrés de graphitation $\overline{g}_{p_1}$, $\overline{g}_{p_2}$, $\overline{g}_{p_3}$ correspondant respectivement aux trois fractions p_1, p_2 , p_3. A l'aide de cette méthode, il est possible de mettre en évidence des écarts de température de l'ordre de 5°.

Le gradient thermique du four utilisé a été exploré périodiquement à l'aide de ces deux méthodes et il a toujours été possible de placer la coupelle de façon à obtenir un écart de température inférieur à 10°C entre les extrêmités A et B. Au-delà de 2400°C il est probable que cet écart augmente légèrement mais il n'est plus possible de le mesurer avec une bonne précision.

2/ *Traitements thermiques. Choix d'un mode opératoire.*

Il est important de préciser la façon dont sont réalisés les traitements thermiques afin d'avoir une échelle des durées de traitement bien définie. Il n'est pas possible de porter instantanément 5 à 6 g de coke de la température ambiante à HTT, aussi existe-t-il toujours une indétermination sur la signification du temps D = 0, due à la façon dont l'échantillon est porté de la température ambiante à la température HTT désirée.

Nous avons utilisé deux modes opératoires distincts. Tous les deux diffèrent sensiblement de celui utilisé par MAZZA qui portait l'échantillon de la température ambiante à la température HTT en une heure environ.

a/ Montée en température très rapide (20 secondes environ)

La coupelle en graphite placée vide au centre du four (dans la zone où la température est homogène) est portée à la température HTT choisie alors que le coke de brai est mis sur une plaquette de graphite dans la zone froide du tube. Lorsque la température de la coupelle est stabilisée à la valeur HTT, la plaquette de graphite est rapidement avancée au-dessus de la coupelle à l'aide d'un dispositif entièrement en graphite et la poudre de coke est déversée dans la coupelle. Le temps 0 est compté au moment où a lieu l'opération de déversement. Il existe une légère indétermination sur la signification du temps 0 car au moment de la chute du coke froid dans la coupelle, la température de cette dernière baisse de 40 à 50° et il faut environ

20 secondes pour que la température de la coupelle reprenne sa valeur initiale.

b/ Montée en température rapide (4 à 5 minutes)

La coupelle remplie de coke, placée dans la zone froide du tube, est poussée dans la zone de température homogène à l'aide d'une tige en tungstène lorsque la température du four est stabilisée à la valeur HTT désirée (Cette température est mesurée en visant au pyromètre une rondelle en graphite placée dans la zone du four qui sera occupée ultérieurement par la coupelle). Il faut alors environ 4 à 5 minutes pour que la coupelle et son contenu atteignent la température initiale du four.

Cette deuxième méthode est la plus commode, aussi est-ce celle que nous avons utilisée pour effectuer la majeure partie de nos préparations. Nous avons en effet été amené à utiliser le premier mode de préparation seulement dans le but d'étudier les temps de traitement très courts à HTT élevé afin de mieux préciser la cinétique de transformation ainsi que nous le verrons ultérieurement.

Quel que soit le mode d'introduction du coke dans le four, une fois que la température de ce dernier a atteint la valeur HTT un système à photocellules permet de stabiliser et d'enregistrer la température à 0,2 % près.

Les résultats expérimentaux exposés ultérieurement font apparaître des différences entre les valeurs de la susceptibilité magnétique et du degré de graphitation suivant que les produits sont obtenus par l'une ou l'autre méthode de préparation; il était donc important de déterminer si la vitesse de montée en température influait sur le mécanisme de la réaction ou décalait uniquement l'origine des abscisses de la courbe représentant la variation de la propriété mesurée en fonction de D.

Aussi, avant d'étudier la variation des propriétés structurales et électroniques du coke de brai en fonction de la durée de traitement pour des valeurs de HTT variables, nous sommes-nous intéressés à l'influence de la vitesse de montée en température sur les propriétés des produits obtenus (1).

(1) Nous remercions Monsieur ROUILLON de l'aide qu'il nous a apportée dans la réalisation de ce travail.

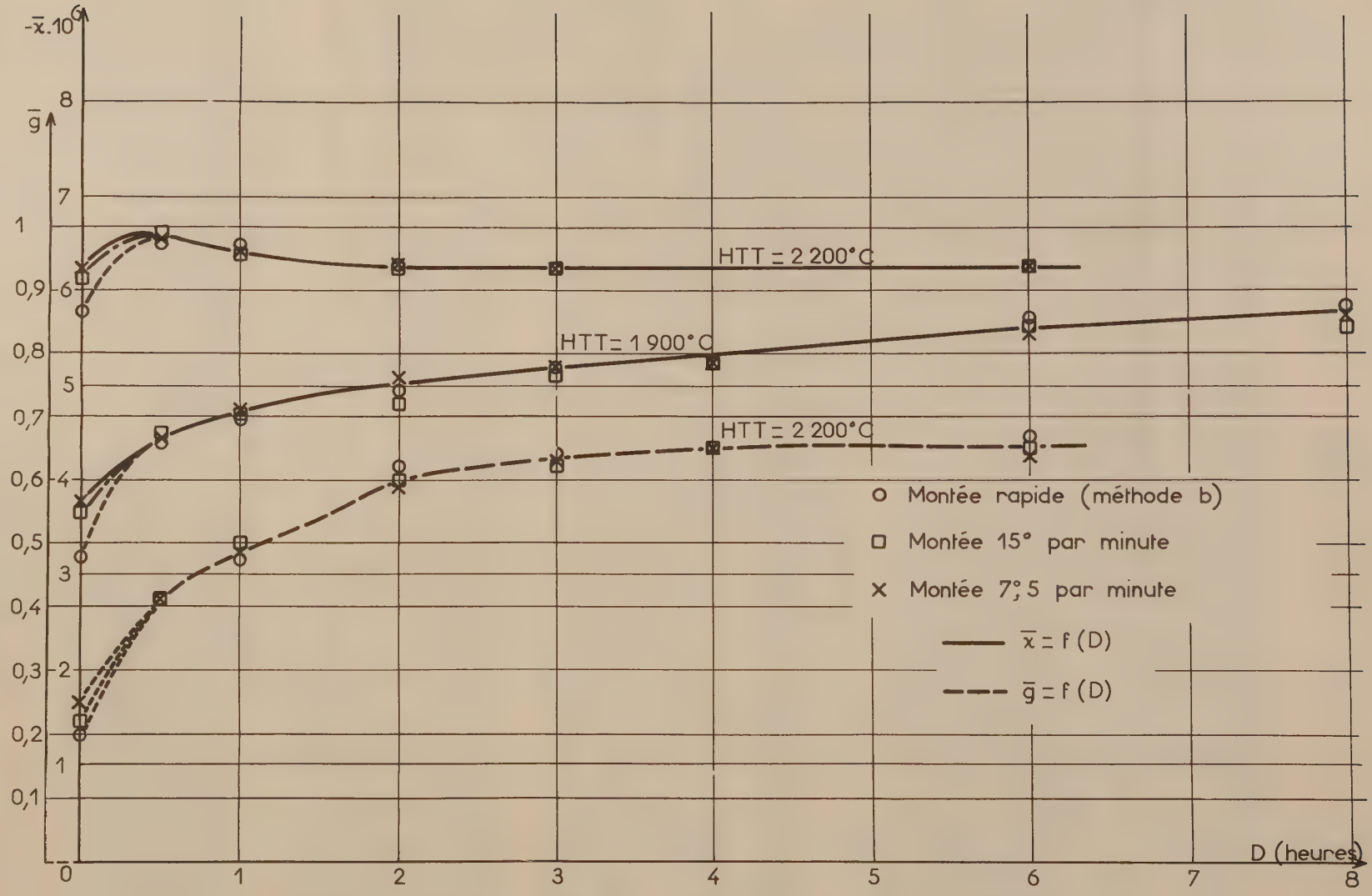


Fig.5 _Variation de $\bar{x}$ et de $\bar{g}$ en fonction de la durée de traitement et suivant la vitesse de montée en température.

On a représenté sur la Fig. 5 les variations de $\bar{\chi}$ et de $\bar{g}$ en fonction de D correspondant à trois types de montée en température: montée rapide (méthode b), montée à la vitesse de 15° par minute, et montée à la vitesse de 7°5 par minute, à partir de 1000°C (1) et jusqu'à la température HTT.

On constate sur cette figure qu'au-delà d'une durée de traitement d'une demi-heure, la vitesse avec laquelle l'échantillon est porté de la température ambiante à HTT est sans influence sur les propriétés électroniques du produit obtenu. Par contre, pour les durées de traitement très courtes (quelques minutes), il est très important de préciser le mode opératoire utilisé pour porter l'échantillon à la température HTT.

B/ Détermination de $\bar{\chi}$ et de $\bar{g}$

1/ *Mesure de la susceptibilité magnétique*

La susceptibilité magnétique moyenne $\bar{\chi}$ de l'échantillon en poudre a été déterminée à 1 % près à l'aide d'une balance magnétique du type Weiss (20) (21).

2/ *Mesure du degré de graphitation.*

Le pic de diffraction (002) correspond à la réflexion des rayons X sur les plans graphitiques et le maximum d'intensité diffractée est obtenu lorsque la relation $2\, d_{002} \sin\theta = \lambda$ est vérifiée.

Connaissant la position θ du pic de diffraction et la longueur d'onde λ du rayonnement utilisé, on obtient immédiatement la valeur de d_{002}. Le degré de graphitation $\bar{g}$ (11) est défini par la relation :

$$\frac{3,44 - \overline{d_{002}}}{3,44 - 3,354} = \bar{g}$$

(1) *Le coke ayant été préparé à 1100°C on peut raisonnablement supposer que tout traitement inférieur à la température de 1100°C est sans effet sur les propriétés du coke. La température de 1000°C est donc atteinte en un temps quelconque (15 à 30 minutes).*

où 3,354 Å et 3,44 Å représentent l'espacement des plans dans le graphite et dans le coke non graphité (coke 1100°C).

Nous avons par ailleurs enregistré les bandes de diffraction (10ℓ) afin de pouvoir observer le développement du pic de modulation (101) caractéristique de l'organisation tripériodique du réseau graphitique (11).

III - RESULTATS - DISCUSSION

A/ Résultats

1/ *Résultats obtenus en utilisant le mode de préparation b décrit précédemment (HTT atteint en 5 minutes)*

Les valeurs du degré de graphitation $\overline{g}$ correspondant à des temps de traitement D variables et à diverses valeurs de HTT, sont reportées dans le Tableau I. Sur la figure 6 les courbes représentant la variation du degré de graphitation en fonction de D, permettent de suivre à différentes températures de traitement (1), l'évolution de la transformation du produit en fonction de la durée de traitement (le temps D = 0 correspond à l'instant où la température de l'échantillon atteint la valeur HTT). Lorsque la température de traitement est inférieure à

(1) *Les températures portées sur les courbes ou dans les tableaux, et citées dans le texte sont les températures lues au pyromètre. Il faut corriger ces températures de manière à tenir compte du coefficient de transmission de la glace de visée du four, et du pouvoir émissif du tube de graphite (23).*

Température lue :	*1700°C, 1800, 1900, 2000, 2040, 2080, 2120, 2160, 2200, 2400, 2600.*
Température corrigée :	*1720°C, 1825, 1930, 2053, 2096, 2139, 2180, 2233, 2265, 2475, 2685.*

T A B L E A U I

VARIATION DE $\overline{g}$ EN FONCTION DE LA DUREE DE TRAITEMENT

D / H.T.T.	0	15 mn	30 mn	1 h	1 h 30	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	8 h	10 h	14 h	18 h
2 000	0,10		0,15	0,14	0,17		0,19			0,18		0,27	0,35	0,40
2 040	0,10		0,16	0,20	0,24		0,24		0,24	0,24	0,34	0,43	0,44	0,44
2 080	0,09		0,17	0,19	0,23		0,34	0,35		0,37	0,37	0,43	0,49	0,54
2 120	0,11		0,24	0,26	0,30		0,42	0,40		0,45	0,49	0,50		
2 160	0,13		0,28	0,30		0,44		0,47		0,52	0,55	0,60		
2 200	0,16	0,30	0,34	0,45		0,55			0,59		0,59			
2 400	0,45	0,67	0,69	0,71	0,73	0,77	0,77		0,78		0,83			
2 600	0,73	0,76	0,77	0,86	0,87			0,86						

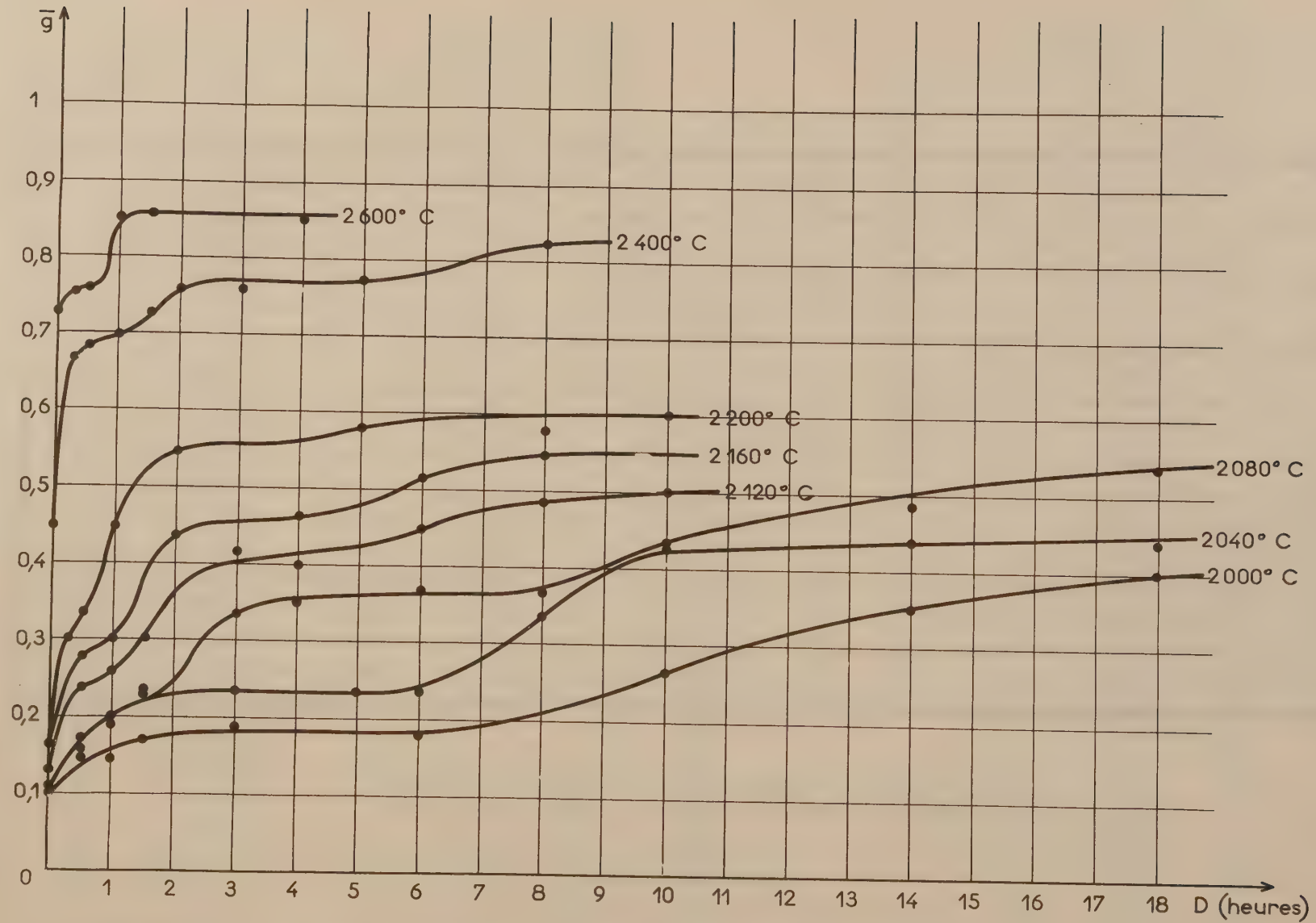


Fig.6_Variation du degré de graphitation en fonction de la durée de traitement.

2000°C, il devient pratiquement impossible de tracer une courbe $\overline{g} = f(D)$ car la valeur du degré de graphitation reste très faible ($\overline{g} < 0,15$) et sa détermination est alors imprécise (les pics de diffraction sont larges et diffus et il est difficile de déterminer avec précision la position du maximum). On constate sur cette figure que la forme des courbes est assez compliquée : le processus de graphitation n'obéit pas à une loi cinétique simple.

On peut se demander s'il n'est pas déraisonnable de tracer des courbes présentant des paliers aussi marqués et si une courbe moyenne régulière ne rendrait pas mieux compte de la transformation de graphitation; ce fut, bien entendu, notre réaction première. Les préparations correspondant à des points critiques de nos courbes (HTT =2000°C D = 10 h, HTT = 2040°C D = 8 h, etc...) ont été refaites plusieurs fois, et ce n'est qu'après avoir vérifié la bonne reproductibilité des résultats obtenus que nous avons acquis la certitude que les courbes $\overline{g} = f(D)$ présentaient des paliers, quelle que soit la température de traitement. Ces paliers s'estompent de plus en plus à mesure que HTT augmente , mais la reproductibilité des résultats ainsi que la continuité existant lorsqu'on passe d'une courbe à la suivante sont déjà une preuve suffisante de leur existence.

On constate, de plus, si on examine avec précision les résultats obtenus lors de l'étude des échantillons préparés par MAZZA (17), qu'il est possible de mettre en évidence des paliers sur les courbes $\overline{g} = f(D)$; la moins bonne définition des échantillons ainsi qu'un nombre trop restreint de courbes présentant des paliers, n'avaient pas permis de mettre en évidence le phénomène d'une manière certaine, mais ces résultats constituent néanmoins une confirmation des résultats présentés ici.

L'examen des courbes de la figure 6 met en évidence l'équivalence qui existe entre la température et la durée du traitement thermique; il y a en effet deux possibilités pour atteindre un degré de graphitation donné :

- traiter l'échantillon pendant plus longtemps à plus basse température,
- ou bien le traiter à plus haute température, mais pendant une durée beaucoup plus courte.

Parallèlement aux variations du degré de graphitation, nous avons suivi l'évolution de la susceptibilité magnétique $\overline{\chi}$ de ces mêmes échantillons, en fonction de la durée de traitement D. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II; la variation de $\overline{\chi}$ en fonction de D a été représentée pour chaque température de traitement sur les figures 7 et 8. On observe sur ces courbes que lorsque HTT est inférieure à 2000°C, la susceptibilité magnétique augmente avec D, mais il n'est pas possible

TABLEAU II

VARIATION DE $\bar{x}$ EN FONCTION DE LA DUREE DE TRAITEMENT

D / H.T.T.	0	15mn	30 mn	1 h	1 h 30	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	8 h	10 h	14 h	18 h
1 700	1,42	2,72	2,92	3,01		3,33	3,42	3,49	3,64		3,76		3,90	4,05
1 800	2,09		3,61	3,71		4,02	4,28	4,42		4,52	4,60		4,92	4,89
1 900	3,22		4,39	4,65		4,95	5,23	5,33		5,68	5,85		5,70	5,91
2 000	3,88		5,88	5,85	6,05		6,38			6,42		6,71	6,51	6,54
2 040	4,13		6,01	6,16	6,40		6,63		6,73	6,68		6,69	6,64	6,55
2 080	4,69		6,19	6,35	6,52		6,62	6,59		6,58		6,61	6,56	6,40
2 120	5,10		6,58	6,65	6,71		6,56	6,51		6,52		6,40		
2 160	5,49	6,60	6,60	6,69		6,66		6,41		6,48				
2 200	5,85	6,63	6,58	6,59		6,35			6,32			6,40		
2 400	6,67	6,39	6,44	6,44	6,38	6,39	6,42		6,43					
2 600	6,43													

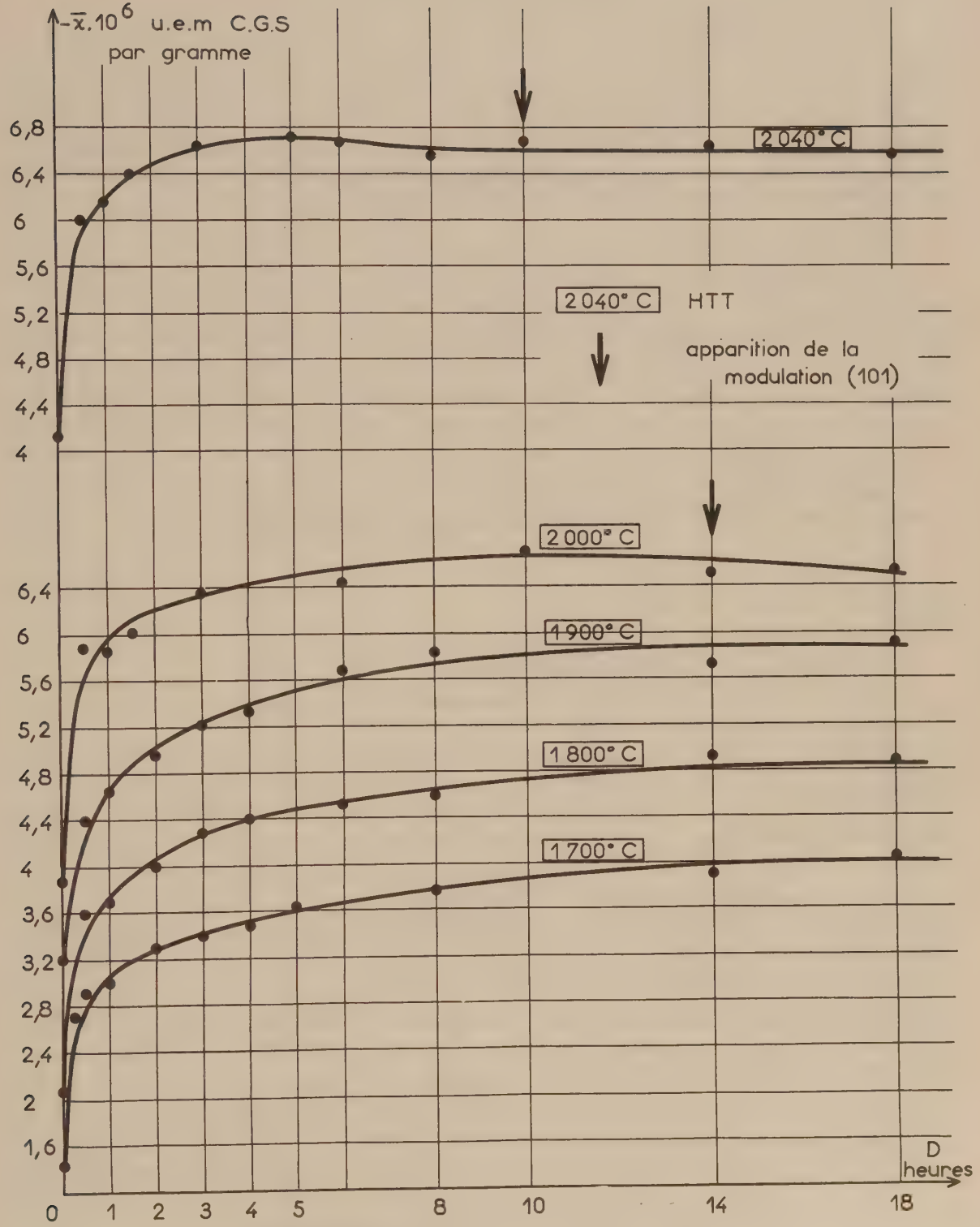


Fig. 7_Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la durée de traitement.

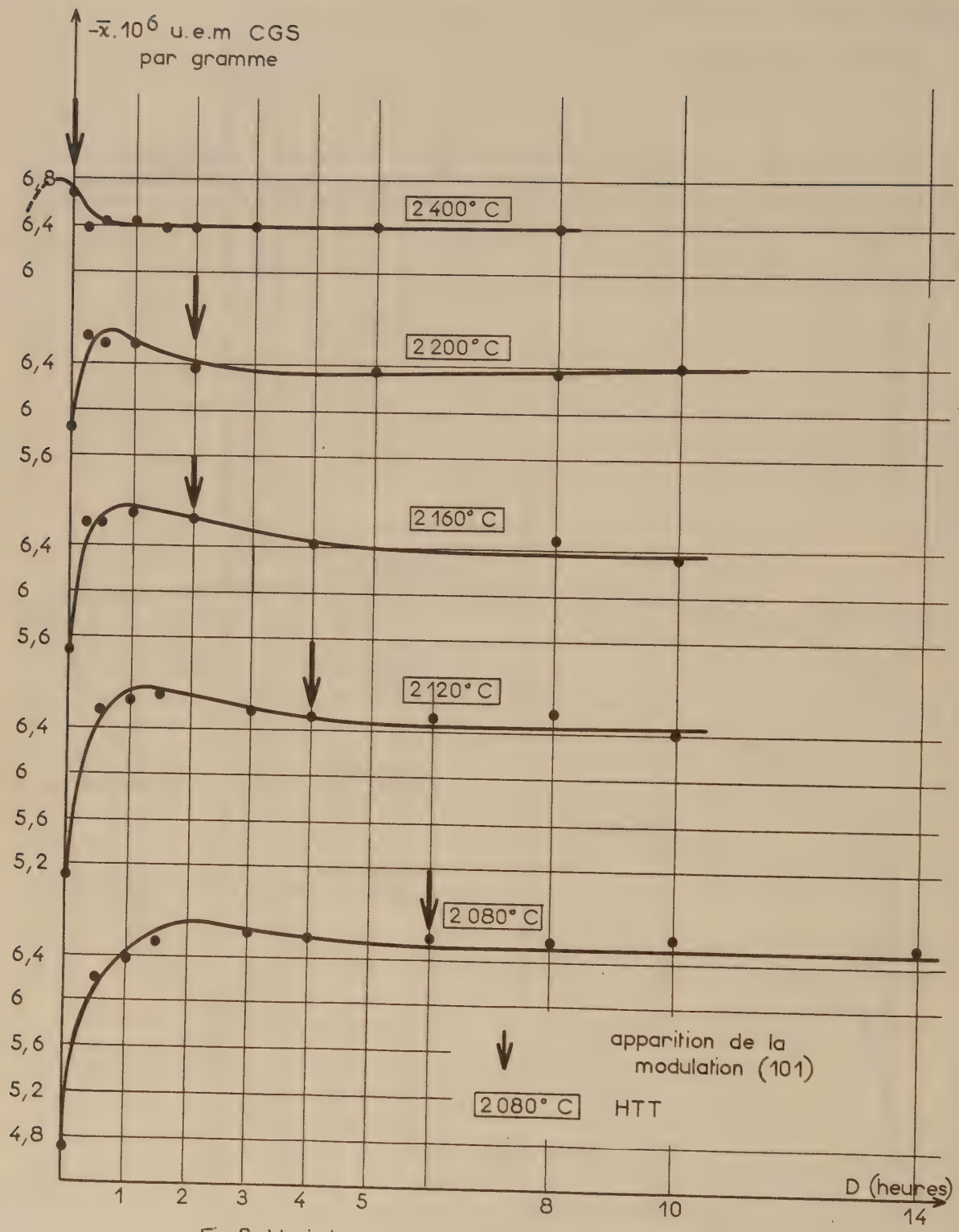


Fig. 8_ Variation de la susceptibilité magnétique
en fonction de la durée du traitement.

pour l'instant d'affirmer que cette augmentation se fait par étapes bien que la distribution des points expérimentaux ne soit pas en faveur d'une croissance régulière de $\overline{\chi}$; cette zone correspond à une augmentation simultanée de χ et du diamètre apparent $\overline{L}_a$ des plans graphitiques ainsi que l'a montré MAZZA (19).

Lorsque HTT est supérieure à 2000°C, la valeur de la susceptibilité magnétique augmente régulièrement avec D, passe par un maximum pour ensuite décroître jusqu'à 6,4 quelle que soit la température de traitement (Fig. 8). Il faut noter que le maximum des courbes $\overline{\chi} = f(D)$ apparait après une durée de traitement d'autant plus courte que la température est élevée. Les flèches verticales placées sur la figure 8 représentent à chaque température de traitement le moment où la modulation (101) caractéristique de l'organisation tripériodique des plans graphitiques apparait sur les spectres de diffraction de R. X (1) . On constate que l'apparition de cette modulation suit immédiatement le passage de la susceptibilité par sa valeur maximale.

2/ *Résultats obtenus en utilisant le mode de préparation a : (HTT atteint en 20 secondes)*

Afin de confirmer le phénomène de graphitation en paliers mis en évidence par les résultats exposés précédemment, nous avons effectué une nouvelle série de traitements thermiques en utilisant la méthode de préparation a. Ces expériences complémentaires ont, en particulier, pour but de permettre une analyse précise des courbes $\overline{g} = f(D)$ lorsque le temps de traitement est très court. Nous avons choisi des températures de traitement égales à 2120° et 2200°C et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau III. La figure 9 permet de suivre simultanément l'évolution du degré de graphitation et de la susceptibilité magnétique en fonction de la durée de traitement. Les modes de préparation a et b étant différents, il est normal qu'il ne soit pas possible de superposer parfaitement les courbes de la figure 9 et celles des figures 6 et 8 correspondant aux mêmes températures. La superposition deviendrait effective au bout d'une durée de traitement suffisante pour annuler l'effet de la vitesse de montée en température. On observe sur la figure 9 que les courbes $\overline{g} = f(D)$ présentent un palier très net

(1) *Les spectres de diffraction sont du même type que ceux obtenus lors de l'étude des pyrocarbones borés (Fig. 5, 4ème Partie)*

TABLEAU III

H.T.T. \ D		10 s	20 s	40 s	1 mn	2 mn	3 mn	4 mn	5 mn	7 mn	10 mn	15 mn	20 mn	30 mn
2 200	$\overline{X}$	4,12	4,77	5,02	5,44	5,94	6,39		6,43	6,39	6,57	6,54		
	$\overline{g}$	0,13	0,14	0,19	0,20	0,20	0,21		0,26	0,29	0,35	0,40		
2 120	$\overline{X}$	3,44	4,11	4,35	4,97	5,23		5,65		5,78	6,09	6,37	6,30	6,51
	$\overline{g}$	0,14	0,13	0,18	0,19	0,19		0,19		0,23	0,25	0,29	0,29	0,31

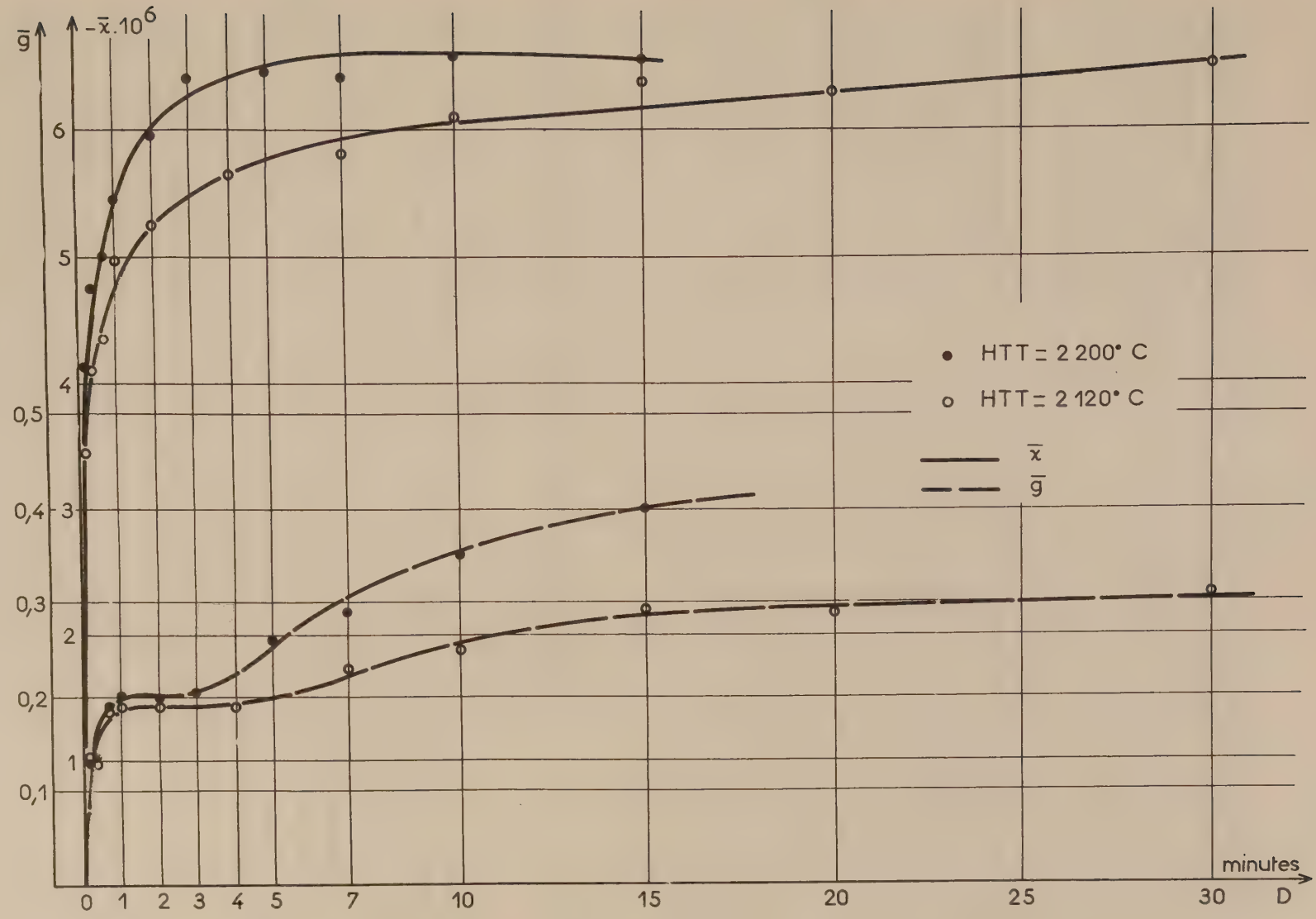


Fig. 9_Etude des temps courts.
Variation de $\bar{x}$ et de $\bar{g}$ en fonction de la durée de traitement.

correspondant à une valeur du degré de graphitation égale à 0,2 et que la longueur de ce palier diminue lorsque HTT augmente. Durant ce palier de $\bar{g}$, la susceptibilité magnétique augmente; lorsque $\bar{\chi}$ atteint une valeur voisine de 6, le degré de graphitation augmente à nouveau, et nous confirmons par ces résultats, l'existence des paliers mis en évidence sur les courbes de la figure 6. On observe donc, à 2120° et à 2200° C, un phénomène de graphitation en paliers analogue à celui, très net, observé à 2000, 2040 et 2080°C (Fig. 6) mais lorsque HTT augmente, la longueur des paliers diminue et il devient beaucoup plus difficile de les mettre en évidence. Il est vraisemblable que les courbes de HTT 2400 et 2600°C présentent également une croissance en paliers lorsque la durée de traitement est inférieure à quelques minutes, mais ces paliers sont alors très courts, et les méthodes actuellement utilisées ne permettent pas de les mettre en évidence. Des travaux actuellement en cours au laboratoire ont pour but de mettre au point une méthode de préparation des échantillons permettant de définir les durées de traitement avec une précision de quelques secondes afin de pouvoir faire une analyse détaillée de la cinétique de la transformation lorsque les durées de traitement sont très courtes et les températures de traitements supérieures à 2200°C.

3/ *Comparaison entre ces résultats et ceux obtenus par FLANDROIS lors de l'étude de la graphitation d'un noir d'acétylène.*

La réalité d'une graphitation par étapes successives est confirmée par des travaux effectués par FLANDROIS (24) et portant sur la cinétique de graphitation d'un noir d'acétylène. Ce matériau constitue avant traitement thermique un système bipériodique, car il n'existe aucune interaction entre les plans qui sont alors distants de 3,50 Å. Lors du traitement thermique de ce noir, la susceptibilité magnétique augmente, mais le noir d'acétylène se graphite beaucoup moins facilement qu'un coke de brai; à 2300°C et pour une durée de traitement de 3 h $\bar{g} = 0,11$ et $\bar{\chi} = 5,9$, valeurs très inférieures à celles obtenues lors d'un traitement d'un coke de brai effectué dans les mêmes conditions. Cette graphitation très lente permet de mettre en évidence les paliers très nets sur les courbes $\bar{\chi} = f(D)$, des paliers des courbes obtenues à diverses températures de traitement se correspondant par des translations horizontales. Durant cette croissance en paliers de la susceptibilité, la distance entre plans reste grande ($\bar{d}_{002} > 3,42$ A) et on suit donc uniquement la croissance d'un système bipériodique, la valeur de la susceptibilité n'étant pas modifiée par un coefficient d'interaction du à l'organisation tripériodique du réseau. Les résultats que nous avons obtenus ne

permettent pas de mettre en évidence avec certitude de tels paliers sur les courbes $\overline{\chi} = f(D)$.

B/ Interprétation - Discussion

Faire l'étude cinétique d'une transformation consiste à analyser en fonction du temps, la vitesse de cette transformation, définie au moyen des concentrations des produits réagissants. La notion de concentration n'a pas de sens lorsqu'il s'agit de la graphitation. Aussi, pour caractériser la vitesse de la transformation, choisit-on des propriétés (ici $\overline{\chi}$ et $\overline{g}$) qui semblent étroitement liées à l'état de graphitation du produit étudié.

Une seule de ces propriétés ne suffit pas à définir complètement un échantillon partiellement graphité; on constate, en effet, en examinant les courbes de la figure 9 que deux corps peuvent avoir même degré de graphitation tout en ayant des susceptibilités magnétiques différentes et inversement. De plus, il n'y a aucune raison pour que les deux propriétés choisies aient la même loi cinétique de variation, et ceci complique énormément l'interprétation des résultats expérimentaux.

L'étude cinétique de la graphitation faite en suivant l'évolution d'une propriété ($\overline{\chi}$ ou $\overline{g}$) revient à établir les courbes $\overline{g}$ ou $\overline{\chi} : f(D)$ à HTT constant (isotherme).

Une difficulté expérimentale vient alors s'ajouter à la difficulté de principe mentionnée précédemment : il est impossible d'obtenir expérimentalement une courbe véritablement isotherme. Au cours du temps nécessaire pour porter l'échantillon à la température HTT, les propriétés du produit évoluent en effet rapidement : on observe (Figure 9) que, même lorsque le produit atteint sa température d'équilibre en moins de 10 secondes, les valeurs de $\overline{\chi}$ et de $\overline{g}$ obtenues à ce moment là dépendent déjà de HTT. Puisque c'est seulement à cet instant (D=0) que débute, par définition, la transformation à HTT constante, il faut bien admettre que les différentes isothermes de la Figure 6 ne correspondent pas au même produit initial.

Ces constatations, somme toute assez pessimistes, ne doivent pas nous faire renoncer à tout essai d'interprétation; en effet, d'une part la matière première est toujours la même (coke de brai 1100°C) et si la différence de température entre deux isothermes n'est pas trop importante, on obtient des produits initiaux voisins, d'autre part quelle que soit la vitesse de montée en température, la figure 5 montre qu'au

bout d'un temps de traitement supérieur à 1/2 heure, les isothermes se confondent en une courbe unique.

Il est donc possible de raisonner valablement sur la partie de l'isotherme qui correspond à des durées de traitement supérieures à 1/2 heure et il n'est pas déraisonnable de comparer des isothermes de HTT voisines.

Ces considérations générales dont nous aurons à tenir compte lors de l'analyse de nos résultats s'appliquent bien entendu à tous les travaux publiés sur cette question. Ceux de FISCHBACH étant les plus importants, commençons par en faire l'examen critique.

1/ *Analyse des travaux de FISCHBACH*

L'analyse faite par FISCHBACH (12, 13, 14) repose sur les résultats obtenus avec un coke de pétrole et un pyrocarbone.

En appelant c la dimension de la maille ($\bar{c} = 2\ \bar{d}_{002}$), FISCHBACH propose les lois cinétiques suivantes :

$$c = c_\infty + (c - c_\infty) \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(\frac{\text{Log } k}{\text{Log } km}\right) e^{-kt}\, d \text{ Log } k \qquad (1)$$

pour un coke de pétrole

$$c = c_\infty + (c_0 - c_1)\, e^{-k_1 t} + (c_1 - c_\infty)\, e^{-k_2 t} \qquad (2)$$

pour un graphite pyrolytique.

Avec : c_∞ = dimension finale de la maille pour $D = \infty$ ($c_\infty = 6{,}72$ Å)
c_1 = 6,74 Å
c_0 = 6,85 Å
k_m = valeur la plus fréquente de la constante de vitesse.

Proposer des formules de ce genre revient à dire que si la propriété étudiée réflétait la véritable cinétique de la transformation, celle-ci serait la superposition de réactions du premier ordre. FISCHBACH suppose, en outre, que toutes les constantes de vitesse peuvent se mettre sous la forme :

$$k = k' \cdot K \quad \text{avec} \quad K = e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

k' et ΔH étant indépendants de la température, ΔH est, en outre, supposé identique pour toutes les valeurs de k et est assimilé par FISCHBACH à une énergie d'activation.

Ces différentes équations impliquent aussi, quelle que soit la température de traitement, que toutes ces transformations aboutissement finalement à un produit dont la maille est celle du graphite.

Pour exploiter ces formules, FISCHBACH utilise une méthode graphique simple qui consiste à tracer les courbes $\bar{d}_{002} = f(\log D)$ ou $\bar{g} = f(\log D)$ et à chercher quelles translations Δ parallèles à l'axe des abscisses il faut faire subir aux courbes pour les superposer à une courbe choisie pour référence. Cette opération revient à déterminer le facteur par lequel il convient de multiplier toutes les constantes k des formules (1) et (2) pour transformer une isotherme en l'isotherme de référence. Ces facteurs sont évidemment proportionnels à K et l'hypothèse de FISCHBACH ($K = e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$) se trouve vérifiée à postériori, puisque la courbe $\Delta = f(\frac{1}{HTT})$ est effectivement une droite dont la pente fournit la valeur de ΔH. L'amplitude des différentes translations permet ainsi de mettre en évidence une équivalence entre D et HTT.

Les résultats expérimentaux de FISCHBACH permettent une superposition satisfaisante des isothermes (14) lorsque $\bar{g}$ est supérieur à 0,3; il n'y a, par contre aucune zone de superposition possible correspondant au début de la graphitation ($g < 0,3$).

L'éventail important des températures de traitement, ainsi que les nombreuses préparations que nous avons effectuées à chaque température, permettent de faire une critique approfondie de la méthode de FISCHBACH et de déterminer dans quelle mesure celle-ci reste applicable lorsqu'il s'agit d'interpréter la cinétique de graphitation d'un coke de brai.

2/ *Analyse de la cinétique de graphitation du coke de brai étudié, à l'aide de la méthode de FISCHBACH.*

Afin d'utiliser le même procédé que FISCHBACH, nous avons tracé sur la figure 10 les courbes représentant la variation du degré de graphitation en fonction du logarithme de la durée du traitement thermique. On constate immédiatement que ce mode de représen-

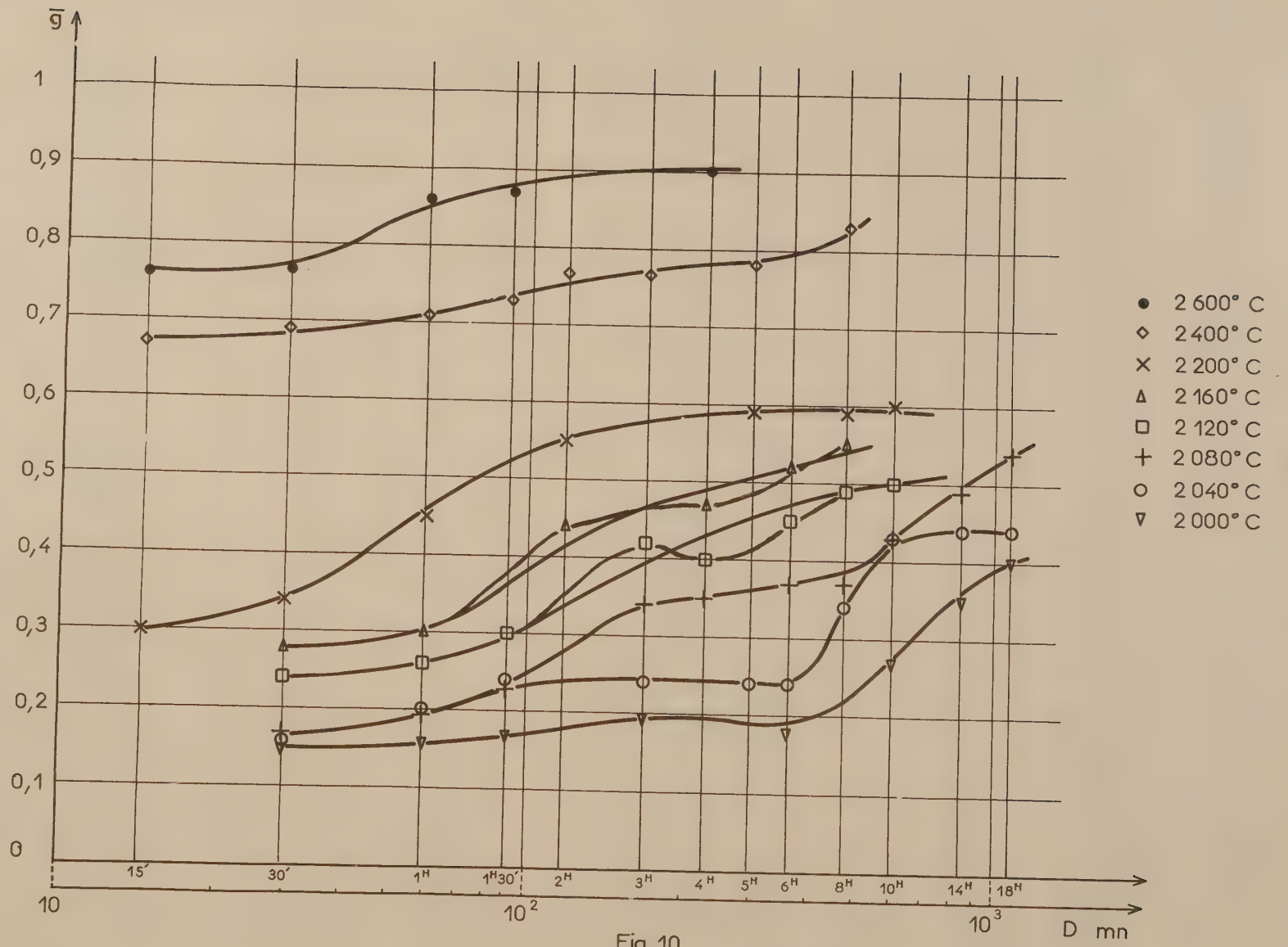

$\overline{g}$
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
15′
30′
1H
1H30′
2H
3H
4H
5H
6H
8H
10H
14H
18H
10
10^2
10^3
D mn
2 600° C
2 400° C
2 200° C
2 160° C
2 120° C
2 080° C
2 040° C
2 000° C

Fig. 10

tation modifie fortement l'allure des courbes $g = f(D)$ et estompe certains paliers : lorsque HTT est supérieur à 2120°C, il est alors possible, ainsi que le fait FISCHBACH (Fig. 10), de tracer une isotherme régulière, mais celle-ci passe sensiblement à l'écart d'un certain nombre de points expérimentaux (Fig. 10). Compte tenu de la reproductibilité et de la précision de nos mesures, ce procédé est difficilement justifiable. Les courbes en pointillés de la figure 10 montrent qu'en toute rigueur, les paliers moins visibles que sur la figure 5, ne peuvent pourtant pas être négligés.

L'isotherme unique obtenue par la translation des isothermes 2120°, 2160° et 2200°C [1] est représentée sur la figure 11 et l'énergie d'activation, au sens que lui donne FISCHBACH, calculée par cette méthode, est égale à 260 kcal.mole^{-1}, résultat en très bon accord avec ceux obtenus par FISCHBACH dans le cas d'un coke de pétrole et d'un pyrocarbone.

Tirer de ces résultats les mêmes conclusions que FISCHBACH serait faire abstraction complète des courbes $\bar{g} = f(\log D)$ obtenues à des températures inférieures à 2120°C (Fig. 12) et surestimer trop largement nos erreurs expérimentales à 2120 et 2160° C. La figure 12 montre en particulier qu'il est impossible d'obtenir une courbe unique lorsqu'on fait subir aux isothermes 2000, 2040 et 2080°C des translations Δ correspondant à la valeur de ΔH trouvée précédemment.

Nous constatons donc que la méthode de superposition proposée par FISCHBACH ne peut s'appliquer à l'analyse de la cinétique de graphitation d'un coke de brai, que lorsque HTT est supérieure à une certaine valeur (ici 2200°C environ); au-delà de cette température, cette méthode permet de faire une analyse assez satisfaisante du phénomène observé, mais nos résultats montrent qu'elle ne rend pas compte du processus réel de la réaction de graphitation.

Le fait que la méthode de FISCHBACH devienne inutilisable lorsque HTT est inférieure à 2100°C, nous a obligé à tenir

(1) *Au-dessus de 2200°C, il est possible d'effectuer une superposition, mais celle-ci n'a plus de sens, car les variations de $\bar{g}$ en fonction de log D sont faibles, et les isothermes 2200°, 2400 et 2600° n'ont pratiquement pas de zone commune (même valeur de $\bar{g}$ aux trois températures) et il s'agirait donc plutôt d'une mise bout à bout des courbes que d'une véritable superposition.*

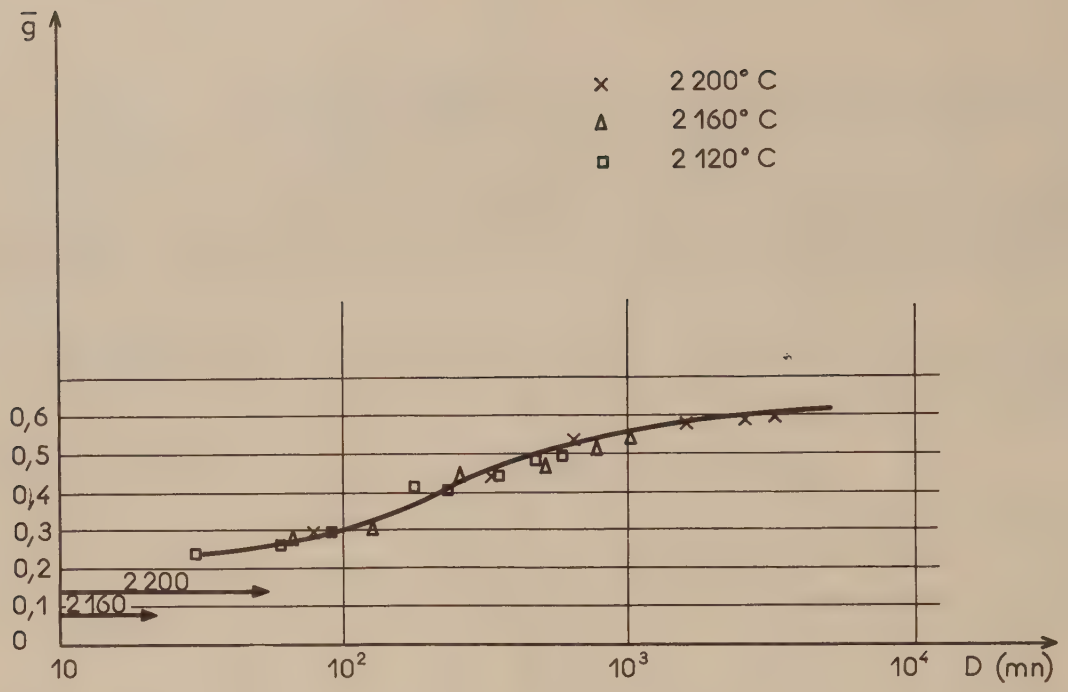


Fig.11_Courbe unique.

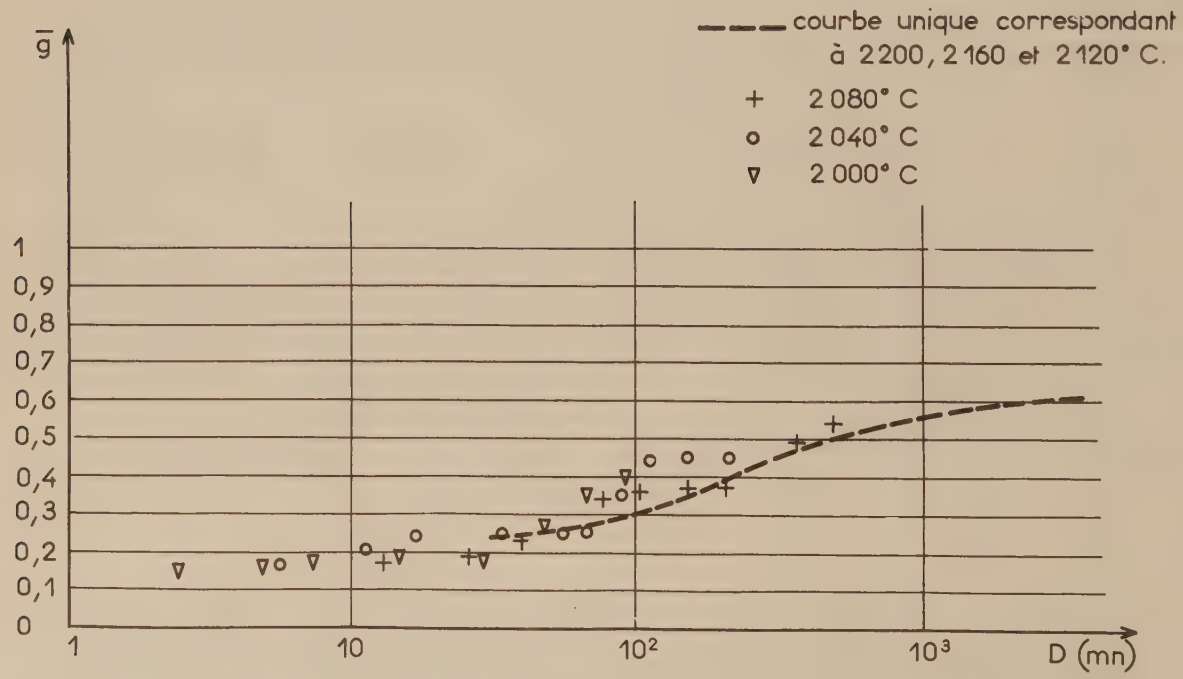


Fig.12

compte de l'existence de ces paliers, et à les considérer comme des phénomènes réels. Ces paliers ont été mis en évidence d'une façon certaine en attachant un soin tout particulier à la définition des températures et du mode de préparation des échantillons. De plus, le phénomène a toutes les chances d'être analogue quelle que soit HTT, aussi a-t-on été amené, par souci de continuité, à tracer des paliers sur toutes les courbes. FISCHBACH, n'ayant jamais effectué de traitement à des températures inférieures à 2200°C, n'avait pas eu son attention attirée par des paliers aussi nets que ceux que nous observons par exemple sur les isothermes 2000, 2040 et 2080°C de la figure 6.

3/ *Essai d'interprétation de la cinétique de graphitation du coke de brai étudié.*

Nous sommes donc obligé d'abandonner la méthode de FISCHBACH afin de tenir compte de l'existence réelle des paliers; nous allons chercher un facteur de multiplication des abscisses variable avec HTT qui permette de mettre en évidence une correspondance entre les différents paliers. Faire cette opération revient à appliquer la méthode de FISCHBACH avec cette différence toutefois, que nous cherchons non plus à superposer les courbes, mais uniquement à mettre les uns au-dessous des autres les différents paliers observés. On obtient ainsi le réseau de courbes parallèles représenté sur la figure 13. Les valeurs de log k varient linéairement en fonction de $\frac{1}{HTT}$ (Fig. 14), observation qui conduit à écrire :

$$k = A_0 \, e^{-\frac{E}{RT}}$$

équation dans laquelle apparaît une "énergie d'activation" dont la signification est loin d'être claire, et dont la valeur est E = 60 k.cal.

Il est intéressant de noter que lors d'une étude de la cinétique de graphitation d'un noir d'acéthylène (produit difficilement graphitable) FLANDROIS (24) a montré que les isothermes représentant la variation de $\bar{\chi}$ en fonction de D, ont des paliers pour des mêmes valeurs de $\bar{\chi}$ et que ces courbes se superposent cette fois-ci parfaitement lorsqu'on multiplie l'échelle des abscisses par un facteur convenable, fonction de HTT. L'interprétation des courbes obtenues par FLANDROIS doit donc être relativement simple; il est, par exemple, raisonnable de penser qu'au cours du traitement thermique, seule la variation de L_a intervient, sur la variation de $\bar{\chi}$, les autres facteurs étant sans influence; le degré de graphitation, en particulier, reste toujours inférieur à 0,3, même lorsque les températures de traitement dépassent 2400°C.

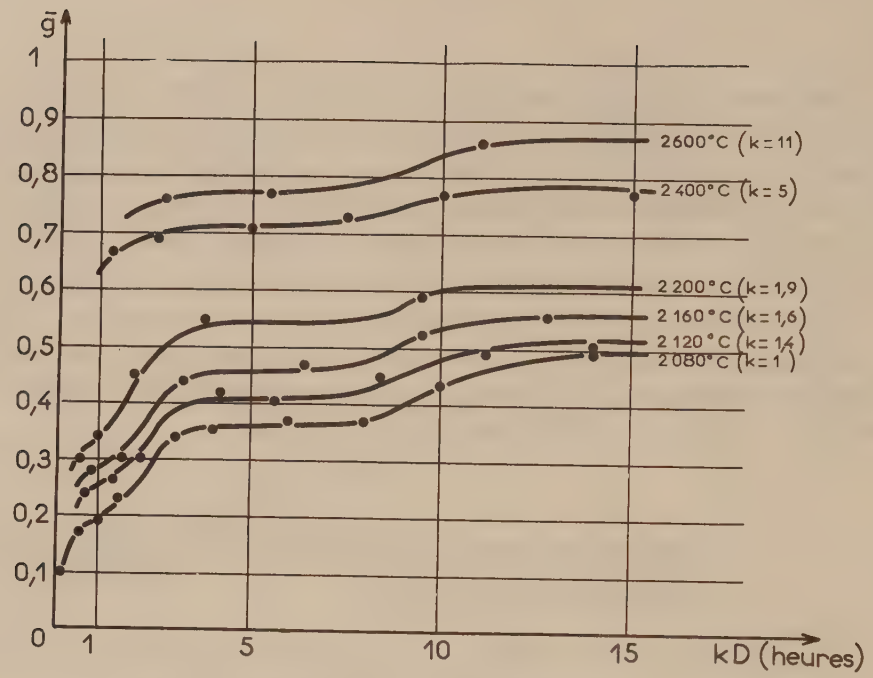


Fig. 13_Variation de $\bar{g}$ en fonction de kD.

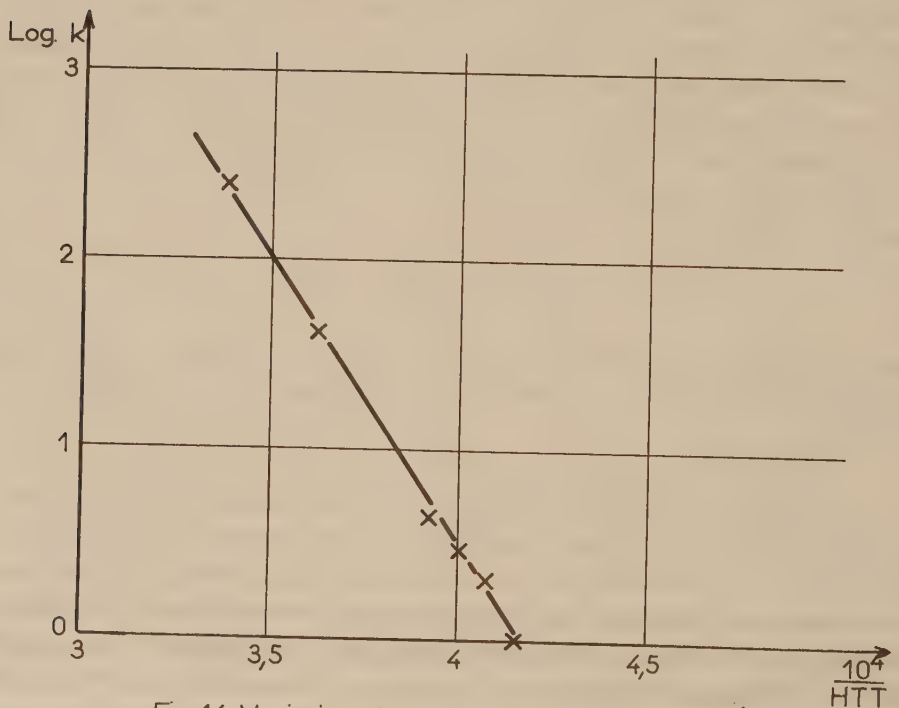


Fig. 14_Variation de Log. k en fonction de $\frac{1}{HTT}$.

On peut donc supposer qu'on observe ici la croissance du système bipériodique directement responsable de l'augmentation de la susceptibilité magnétique.

Il est beaucoup plus difficile d'expliquer nos propres courbes, car, lors du traitement thermique d'un coke de brai, substance graphitable, les structures bi et tripériodiques varient simultanément et probablement en influant l'une sur l'autre. Le degré de graphitation dépend donc directement de HTT et de D, mais aussi indirectement par l'intermédiaire de $\overline{L}_a$ et ceci explique que le résultat de cette dépendance complexe soit une cinétique complexe qui interdit toute superposition des courbes. La correspondance entre les paliers (Fig. 12) permet néanmoins de dire que le processus de graphitation est le même quelle que soit la température de traitement.

La graphitation d'un coke de brai semble donc pouvoir s'expliquer par la compétition permanente existant entre deux réactions, l'une correspondant au développement bipériodique du réseau (augmentation du diamètre des plans), l'autre rendant compte de l'organisation tripériodique (apparition de la modulation 101) qui s'accompagne d'un rapprochement des plans graphitiques (augmentation de $\overline{g}$).

L'existence de ces deux réactions permet d'expliquer d'une façon satisfaisante le maximum observé sur les courbes $\overline{\chi} = f(D)$ (Fig. 7 et 8). La partie ascendante des courbes correspond à une croissance rapide du système bipériodique pendant que l'organisation tripériodique reste faible ($g < 0,3$), alors que la partie descendante des courbes traduit l'organisation tripériodique du réseau qui devient prépondérante, provoquant une diminution de la valeur de la susceptibilité diamagnétique; ceci est en accord, à la fois avec les résultats obtenus sur les pyrocarbones (25) (26) qui ont montré que le passage d'un système bipériodique à un système tripériodique s'accompagne d'une diminution de la susceptibilité diamagnétique, et avec les calculs effectués par Mc CLURE (29).

L'existence de deux réactions consécutives et compétitives dépendant d'une manière différente de la température et dont il est pour l'instant impossible de saisir l'individualité, et par conséquent l'ordre avec précision, permet également d'expliquer l'existence de paliers sur les courbes représentant à différents HTT la variation de $\overline{g}$ avec la durée de traitement et le fait que ces paliers ne se correspondent pas par des translations horizontales.

On observe seulement à chaque température un certain nombre de paliers qui correspondent aux étapes de graphitation les plus importantes à la température considérée.

CONCLUSION.

L'interprétation de la cinétique de graphitation par un mécanisme simple n'est donc pas possible, contrairement à ce que pensaient, jusqu'à présent, de nombreux auteurs. Au-delà d'une température de traitement égale à 2000°C, l'évolution vers la structure graphitique s'effectue, en effet, par paliers successifs, ainsi que le montrent les courbes $\overline{g} = f(D)$. Si la susceptibilité magnétique atteint une valeur constante dès l'apparition d'une tripériodicité notable dans le réseau et ne nous donne plus alors aucun renseignement sur l'avancement de la réaction, une étude précise de son évolution au début du traitement thermique nous a permis de mettre en évidence des maxima sur les courbes $\overline{\chi} = f(D)$ preuve importante de la compétition existant entre l'organisation tripériodique du réseau et le développement bipériodique des plans graphitiques; du fait de l'existence de ces deux réactions simultanées, les plans ne parviennent d'ailleurs jamais à se développer suffisamment au sein d'une structure bipériodique pour que le produit obtenu ait une susceptibilité magnétique voisine de celle d'un pyrocarbone .

Afin de schématiser la graphitation d'un coke de brai, nous pouvons admettre en première approximation que la transformation s'effectue en trois étapes :

- Tout d'abord, dans une étape préliminaire dont la durée peut être de quelques minutes ou de quelques heures suivant la valeur de HTT, le départ des hétéroatomes (O_2, Cl_2, H_2) fait apparaître de nombreux spins localisés responsables de la valeur élevée de la susceptibilité paramagnétique observée par R.P.E. (27) (28).

- Dans le stade suivant, les systèmes aromatiques grossissent pour donner naissance aux plans graphitiques constituant la structure bipériodique. Durant ce stade, l'espacement entre plans reste supérieur à 3,415 Å et, du fait de l'absence d'interactions importantes, entre les plans graphitiques, un carbone prégraphitique, possédant cette structure, a une susceptibilité magnétique supérieure à celle d'un produit bien graphité; ceci explique l'existence des maxima observés sur les courbes $\overline{\chi} = f(D)$.

- Enfin, dans un troisième stade qui devient très complexe, le réseau tridimensionnel se construit peu à peu, et l'espacement entre les plans tend à atteindre la valeur 3,354 Å caractérisant le graphite. Durant cette étape, la susceptibilité magnétique diminue puis reste constante. Les paliers observés sur les courbes $\overline{g} = f(D)$ permettent de penser que l'organisation tripériodique est conditionnée par la

réorganisation des liaisons dans les couches et sur les bords, cette réorganisation pouvant s'effectuer alors que l'espacement entre les plans reste constant. L'utilisation d'autres moyens d'investigation des propriétés électroniques et surtout les corrélations pouvant apparaître entre les différents résultats obtenus permettront sans doute d'avancer davantage dans l'interprétation quantitative de ce mécanisme complexe.

B I B L I O G R A P H I E

1.- MROZOWSKI - Kinetics of graphitation

2.- MERING - J. Chim. Phys. 1960 - 57 803

3.- A. PACAULT & A. MARCHAND - J. Chim. Phys. 1960 - 57 873

4.- A. PACAULT, A. MARCHAND et Coll - J. Chim. Phys. 1960 - 57 893

5.- KIIVE et MROZOWSKI - Proceedings of the third Carbon Conference Buffalo p. 61 - 1957.

6.- J. OKADA, A. SEKIGUCHI, T. ISHII - Proc. 5 th Conf. on Carbon 1961 p. 497

7.- F. BOY - Thèse 3ème cycle Bordeaux 1961

8.- HONDA et OUCHI - Sci. Ref. Tuhoku Univ. 1953 - 37 55

9.- TARPINIAN - Technical Report No Wal T R 825 5/1. Massachusetts Institute of technology 1960

10.- FAIR et COLLINS - Proceeding of the third Conference on Carbon 1961 p. 503

11.- "Les carbones" - Chapitre IV - Masson Ed. 1965

12.- FISCHBACH - Appl. Phys. Letter 1963 - 3 168

13.- FISCHBACH - Nature 1963 - 200 1281

14.- FISCHBACH - Symposium on Carbon - Tokyo 1964 (III 22-3)

15.- M. MAZZA, A. MARCHAND et A. PACAULT - J. Chim. Phys. 1962 p. 657

16.- M. MAZZA - J. Chim. Phys. 1964 - P. 721

17.- M. MAZZA, H. GASPAROUX, J. AMIELL - J. Chim. Phys. 1964 p. 729

18.- T. NODA, M. INAGAKI et T. SEKIYA - Symposium on Carbon - Tokyo 1964 (III - 24 - I)

19.- M. MAZZA - Thèse de Docteur-Ingénieur Bordeaux 1964

20.- Lampe Philips étalon : Philips n° WIGGV 22i

21.- WEISS - J. de Phys.et du Radium - 1911 - 5 1275 - 744 et 895

22.- A. PACAULT - A. VANKERCKHOVEN - J. HOARAU et J. JOUSSOT-DUBIEN - J. Chim. Phys. 1952 - 49 470

23.- P. LEBEAU - Les hautes températures et leurs utilisations en chimie Ed. Masson.

24.- S. FLANDROIS - Communication Privée

25.- E. POQUET, R. GAY, L. ESPAGNO, H. GASPAROUX - C.R. Acad. Scien. 1962 - 255 - 2594

26.- E. POQUET : J. Chim. Phys. 1963 - 27 566

27.- J. V. ZANCHETTA - Thèse Bordeaux 1965

28.- M.C. CERUTTI - J. UEBERSFELD, J. MILLET et J. PARISOT - J. Chim. Phys. 1960 - 57 - 907

-=-=-=-=-=-=-=-

TROISIEME PARTIE

OXYDATION EN PHASE LIQUIDE DE CARBONES PREGRAPHITIQUES ET D'UN GRAPHITE NATUREL

INTRODUCTION

De nombreux auteurs ont étudié l'oxydation en milieu liquide des carbones prégraphitiques et des graphites. C'est tout d'abord SIMON (1) qui, dès 1923, met en évidence l'oxydation quantitative d'un graphite par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate d'argent : puis, en 1938, BALFOUR et ses collaborateurs (2) étudient l'oxydation des houilles et des cokes traités à haute température par divers mélanges oxydants. Enfin, plus récemment, PLATZER (3) a observé une oxydation partielle des carbones prégraphitiques tout en confirmant l'oxydation totale du graphite par le réactif de Simon. Ce n'est que tout récemment que OBERLIN et MERING (4), puis OBERLIN, RAPPENEAU et YVARS (5) ont repris l'étude de l'oxydation de carbones prégraphitiques et de graphites par le réactif de Simon en effectuant l'étude cinétique de la réaction d'oxydation.

Nous avons utilisé la méthode d'Oberlin pour étudier des échantillons de carbone de divers degrés de graphitation, et comparer les résultats à ceux obtenus en utilisant un mélange acide sulfurique - acide nitrique comme agent oxydant.

A/ Echantillons étudiés

Nous avons étudié successivement un coke de Brai (CFEC - 1) HTT 1600°C, D = 1 h 30, un coke de Brai 2400°C D = 1 h 30 un pyrocarbone déposé à 2100°C (broyé à des dimensions inférieures à 60 µ) dont les propriétés électroniques et structurales ont été étudiées par ailleurs (6) (7) (8), enfin un graphite naturel de Madagascar de granulométrie inférieure à 60 µ.

B/ Oxydation en milieu liquide

1/ *Oxydation par le réactif de Simon*

a/ Technique expérimentale :

Les mesures ont été effectuées au C.E.N. de Saclay à l'aide d'un appareil identique à celui décrit par OBERLIN et

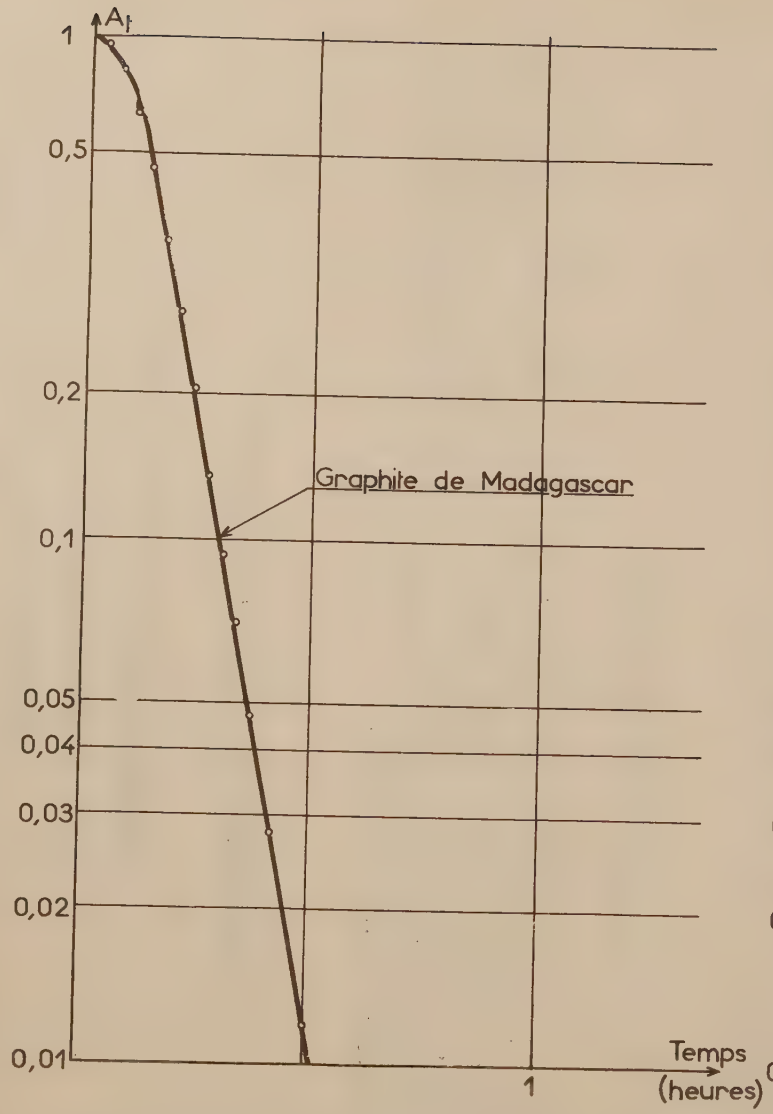


Fig.1 - Oxydation à 80°C par le réactif de Simon.

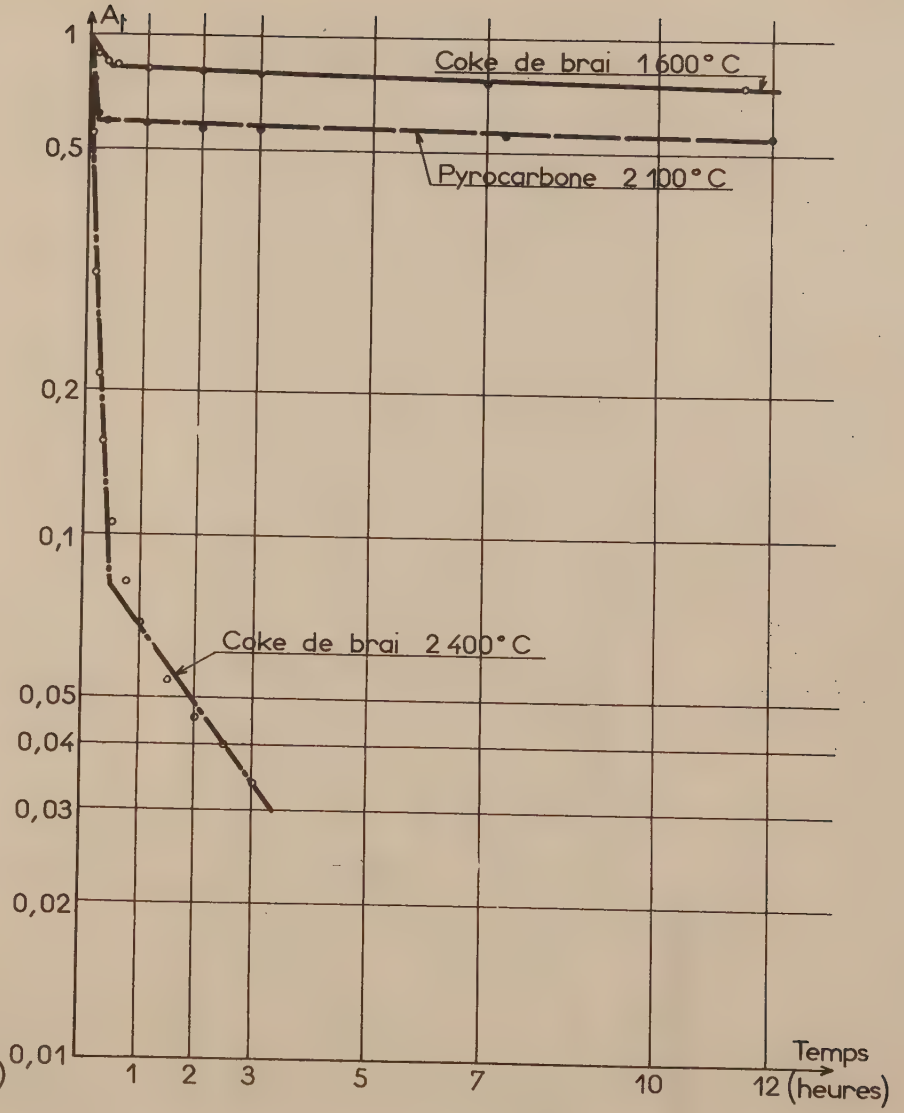


Fig.2 - Oxydation à 80°C par le réactif de Simon.

MERING (4). La méthode consiste à suivre la réaction d'oxydation en mesurant le volume de CO_2 dégagé à l'aide d'une méthode manométrique (1) .

b/ Résultats :

Si on appelle A_t la fraction de la masse initiale restée intacte au temps t, OBERLIN et MERING ont montré (4) que, lorsqu'il s'agit d'un coke partiellement graphité, la variation de A_t suit la loi suivante :

$$A_t = A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} + A_3 e^{-k_3 t}$$

A_1, A_2 et A_3 représentent les fractions respectives de trois types de feuillets carbonés F_1, F_2, F_3 existant dans un carbone partiellement graphité . Les résultats des différentes mesures sont réunis dans le Tableau I :

TABLEAU I

Nature du produit / A	Coke 1600° $\overline{\chi} = 2,29$ $\overline{g} = 0$	Coke 2000° $\overline{\chi} = 6,38$ $\overline{g} = 0,32$	Coke 2400° $\overline{\chi} = 6,13$ $\overline{g} = 0,78$	Pyrocarbone $\overline{\chi} = 9,05$ $\overline{g} = 0,13$	Graphite de Madagascar $\overline{\chi} = 7,24$ $\overline{g} = 1$
A_1	81	10	0	67,5	0
A_2	4,9	32	10	0	0
A_3	14,1	58	90	32,5	100

Les figures 1 et 2 représentent la variation de la fraction non attaquée en fonction du temps d'attaque. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par OBERLIN et MERING sur des cokes de Braiet par RAPPENEAU et YVARS sur des graphites nucléaires. Le seul point un peu surprenant est l'absence de feuillet de type F_2 dans le pyrocarbone alors que sa susceptibilité magnétique est très importante, OBERLIN et MERING (4) ont en effet mis en évidence la coïncidence existant entre l'instant où disparaissent les feuillets F_1 et le moment où les

(1) Nous remercions Messieurs RAPPENEAU et YVARS qui nous ont permis d'effectuer ces mesures dans les laboratoires du C.E.N. de Saclay.

propriétés magnétiques du coke de Brai varient fortement. Ils ont montré qu'il existe une similitude assez nette entre la courbe $(1-A_1) = (A_2+A_3) = f(HTT)$ et la courbe $\overline{\chi} = f(HTT)$. Cette corrélation leur a permis de supposer que les feuillets F_2 et F_3, fortement diamagnétiques, contribuent identiquement au diamagnétisme global de l'échantillon, les feuillets F_1 ayant au contraire une susceptibilité magnétique très faible.

Or, le pyrocarbone 2100°C que nous avons étudié, ne possède aucun feuillet de type F_2, mais présente par contre une quantité importante de feuillets de type F_1 et simultanément, sa susceptibilité magnétique est élevée (Tableau I).

L'hypothèse d'OBERLIN et MERING nous conduit donc à supposer que les feuillets d'un pyrocarbone ne sont pas du même type que ceux d'un coke de Brai même s'ils sont attaqués par le réactif de Simon avec des constantes de vitesse voisines.

2/ *Oxydation par le mélange sulfonitrique*

Ce travail a été entrepris afin d'essayer de mettre en évidence des phases correspondant aux espèces F_1, F_2 et F_3 définies par OBERLIN et MERING, et d'étudier ensuite les produits non encore attaqués au moment de l'arrêt de la réaction. Pour ce faire, il n'était pas commode de garder le mélange sulfochromique comme agent oxydant; en effet, un lavage imparfait des produits résiduels (traces de bichromate) aurait eu pour résultat de fausser les résultats obtenus, principalement en ce qui concerne la susceptibilité diamagnétique; c'est pour cette raison que nous avons remplacé le mélange sulfochromique par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique.

a/ Technique expérimentale :

La réaction d'oxydation s'effectue dans un ballon de 250 cc surmonté d'un réfrigérant à eau; le mélange oxydant est constitué par 200 cm^3 de mélange sulfonitrique (75 % de H_2SO_4 concentré + 15 % de HNO_3 concentré) qui est porté à la température désirée à l'aide d'un bain thermostaté. La quantité de carbone introduit dans le réactif est toujours de 1 g; le temps d'attaque est compté entre le moment où le produit carboné entre en contact avec le bain d'attaque et l'instant où on retire le ballon du bain thermostaté pour verser son contenu sur de la glace pilée afin d'arrêter la réaction d'oxydation. L'ensemble, matière carbonée - mélange sulfonitrique dilué à 0°C est alors centrifugé pendant 20 à 30 minutes, afin de séparer le produit

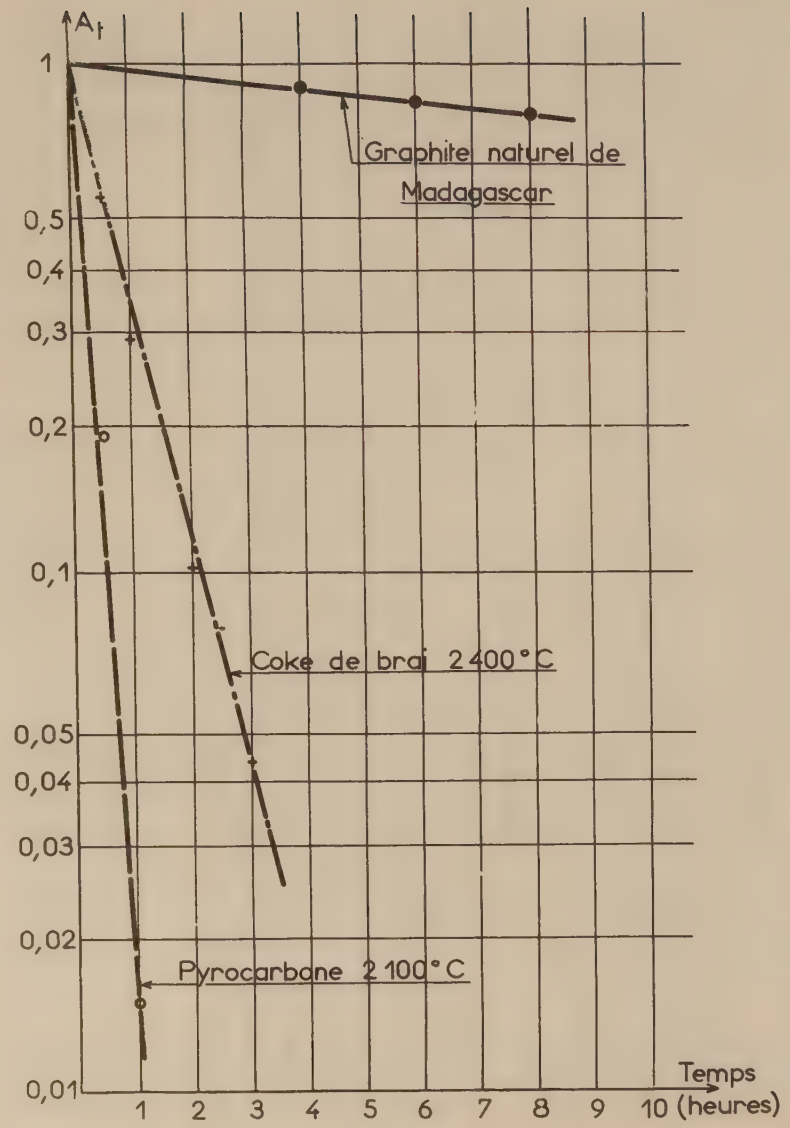


Fig.3_Oxydation à 100°C par le mélange sulfo-nitrique.

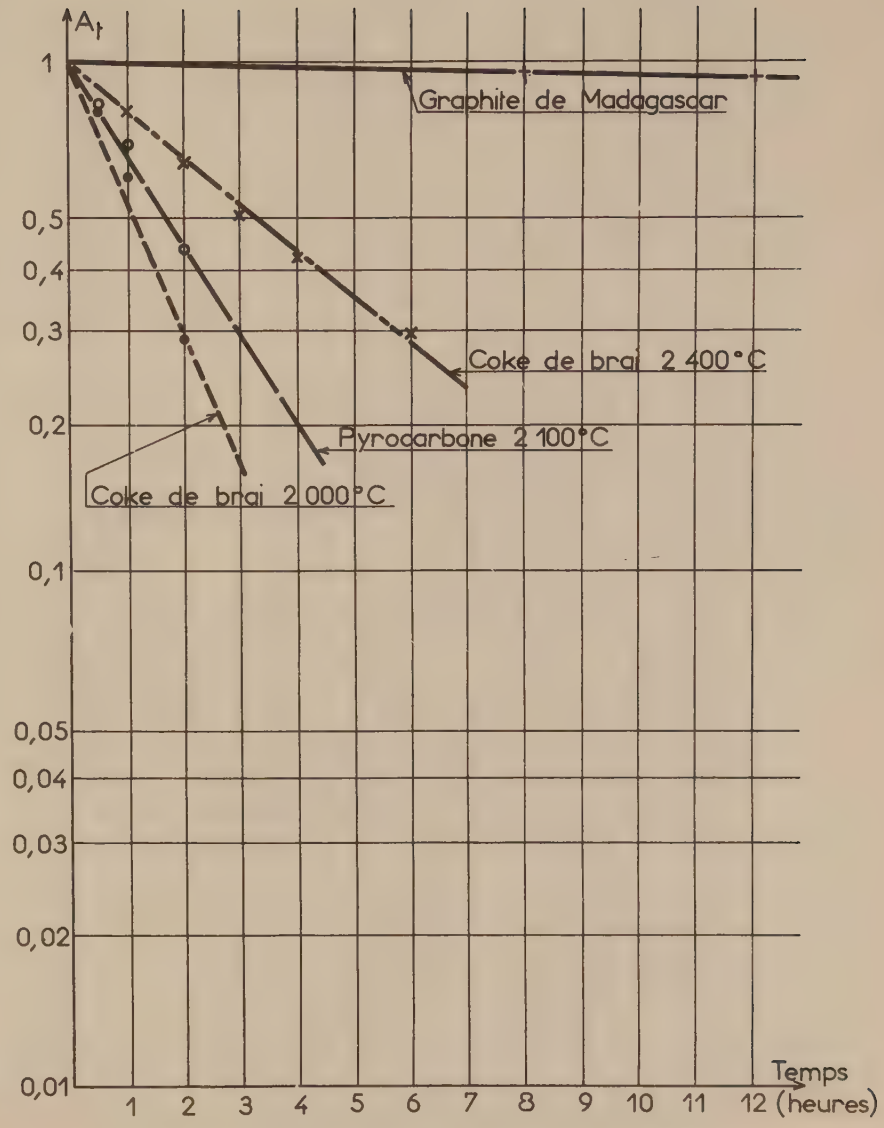


Fig.4_Oxydation à 80°C par le mélange sulfo-nitrique.

résiduel du réactif d'attaque; le produit est ensuite lavé très longuement à l'eau distillée, puis recueilli sur un verre fritté. Le tout est alors porté à l'étuve à 90° afin de pouvoir déterminer ensuite par pesée, le poids de carbone restant après l'attaque. Le poids d'un échantillon de graphite partiellement attaqué, peut, dans certains cas, être supérieur à 1g, ce qui dénote la présence de nombreux groupements résiduels fixés sur le carbone et résistant aux divers lavages. D'autre part, à ce stade des opérations, la reproductibilité des mesures n'est pas bonne, aussi, nous avons été amené à faire subir un dégazage prolongé à tous les résidus d'attaque, afin d'éliminer les composés résiduels par une méthode qui a déjà été utilisée par H. T. PINNICK et P. KIIVE (9). Après un dégazage de 2 à 3 heures à 1000°, les résultats obtenus deviennent bien reproductibles et même pour un temps d'attaque très court le poids de substance non attaquée est inférieur à 1 g.

b/ Résultats - Discussion :

Sur les figures 3, 4 et 5, nous avons porté la fraction de produit non attaqué en fonction de la durée d'attaque pour des températures de 100°, 80° et 60°.

Il faut noter les différences entre les résultats obtenus par la méthode d'OBERLIN, et ceux obtenus par notre méthode. Le réactif de Simon attaque d'autant mieux la substance que celle-ci est bien graphitée, alors que le mélange sulfonitrique est pratiquement sans action sur les produits bien graphités, mais attaque par contre très rapidement les substances peu graphitées (coke de Brai 2000° ou pyrocarbone).

Alors qu'OBERLIN et MERING (4) mettent en évidence la superposition des trois réactions d'ordre 1 correspondant à l'oxydation des feuillets F_1 , F_2 et F_3 , il n'est pas possible à l'aide de notre méthode d'affirmer que la réaction observée est due à la superposition de plusieurs réactions. On peut simplement noter que la réaction globale d'oxydation est du premier ordre et a une constante de vitesse qui dépend du produit oxydé. Les valeurs des constantes de vitesse correspondant à la méthode d'OBERLIN et MERING et à notre méthode sont rassemblées dans le Tableau II :

.../...

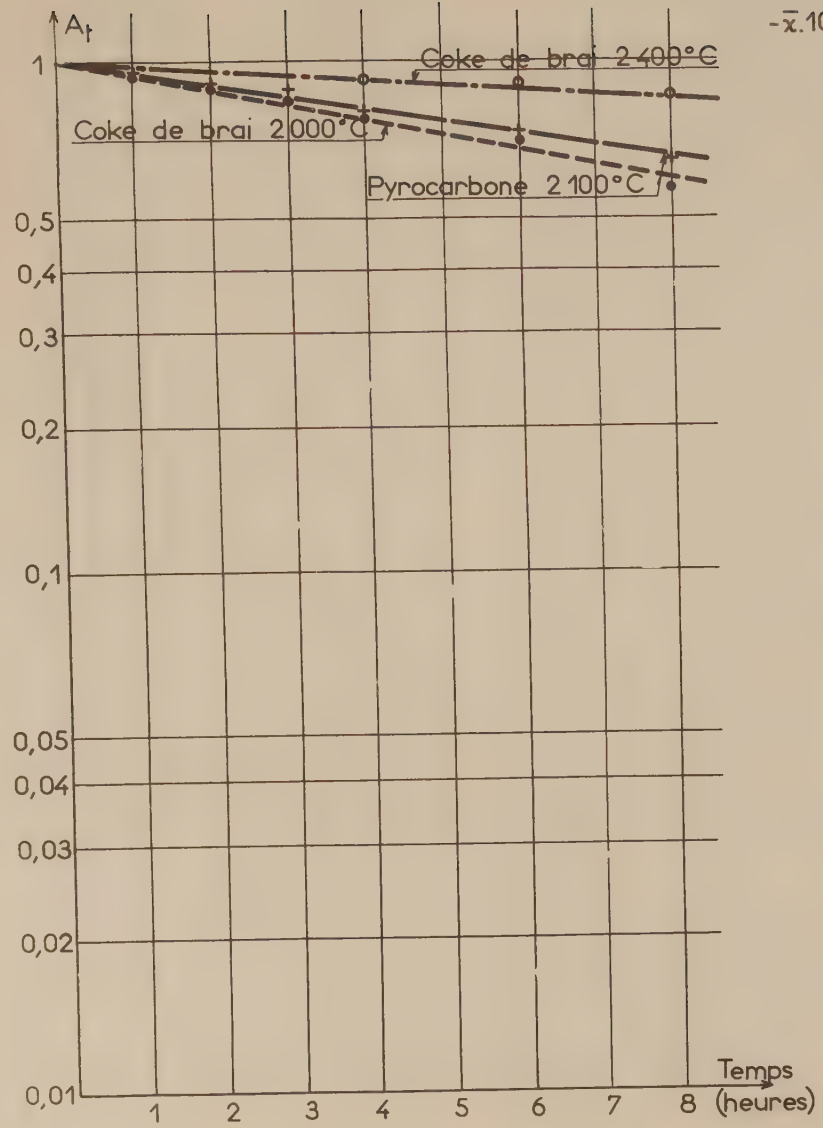


Fig.5_Oxydation à 60°C par le mélange sulfo-nitrique.

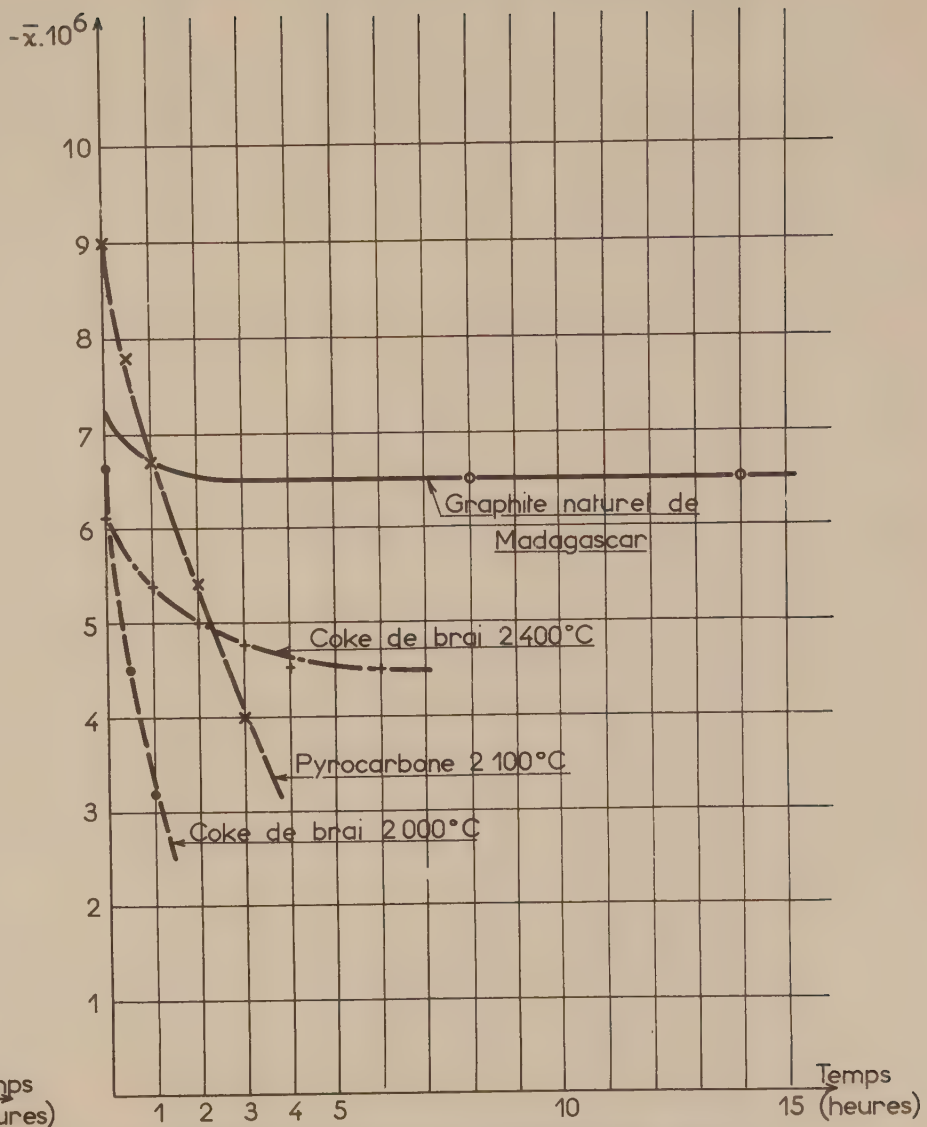


Fig.6_Oxydation à 80°C par le mélange sulfo-nitrique: Variation de $\bar{x}$ au cours de l'attaque.

TABLEAU II

Nature de l'oxydation / Echantillon	réactif de Simon θ = 80°C	Mélange sulfonitrique θ = 80°C
Graphite de Madagascar	$k_3 = 1780.10^{-4}$ mn^{-1}	$k = 0,85.10^{-4}$ mn^{-1}
Pyrocarbone HTT 2100°C	$k_1 = 0,9.10^{-4}$ mn^{-1} $k_3 = 2000.10^{-4}$ mn^{-1}	$k = 66,5.10^{-4}$ mn^{-1}
Coke de Brai HTT 2400°C	$k_2 = 56.10^{-4}$ mn^{-1} $k_3 = 1350.10^{-4}$ mn^{-1}	$k = 34,4.10^{-4}$ mn^{-1}

Ces résultats permettent déjà de penser que nous avons à faire à deux mécanismes d'oxydation totalement différents. Ceci est confirmé par la mesure des énergies d'activation correspondant aux diverses réactions; alors que l'attaque par le réactif de Simon permet de déterminer des énergies d'activation différentes suivant qu'il s'agit de l'oxydation des feuillets F_1 , F_2 ou F_3 (respectivement $E_1 = 1,5$, $E_2 = 0$ et $E_3 = 5,5$ k.cal.mole^{-1}), l'oxydation par le mélange sulfonitrique conduit à des énergies d'activation voisines, qu'il s'agisse de l'oxydation du graphite de Madagascar, du coke de Brai 2400°C ou du pyrocarbone 2100°C (respectivement 22, 28 et 25 kcal.mole^{-1}).

Il apparaît donc que, si le réactif de Simon est très sensible à la structure dans laquelle les atomes de carbone sont engagés, il n'en est pas de même du mélange sulfonitrique qui semble attaquer les couches carbonées par leur périphérie ainsi que le montrent les courbes représentant les variations en fonction du temps d'attaque de la susceptibilité magnétique $\overline{\chi}$, du diamètre apparent des couches $\overline{L}_a$ et du degré de graphitation $\overline{g}$ (Fig. 6, 7 et 8).

L'examen de ces courbes permet en effet de constater que la susceptibilité diamagnétique et le diamètre apparent des couches correspondant aux différents échantillons étudiés diminuent fortement au fur et à mesure que la réaction d'oxydation se poursuit alors que le degré de graphitation est peu modifié.

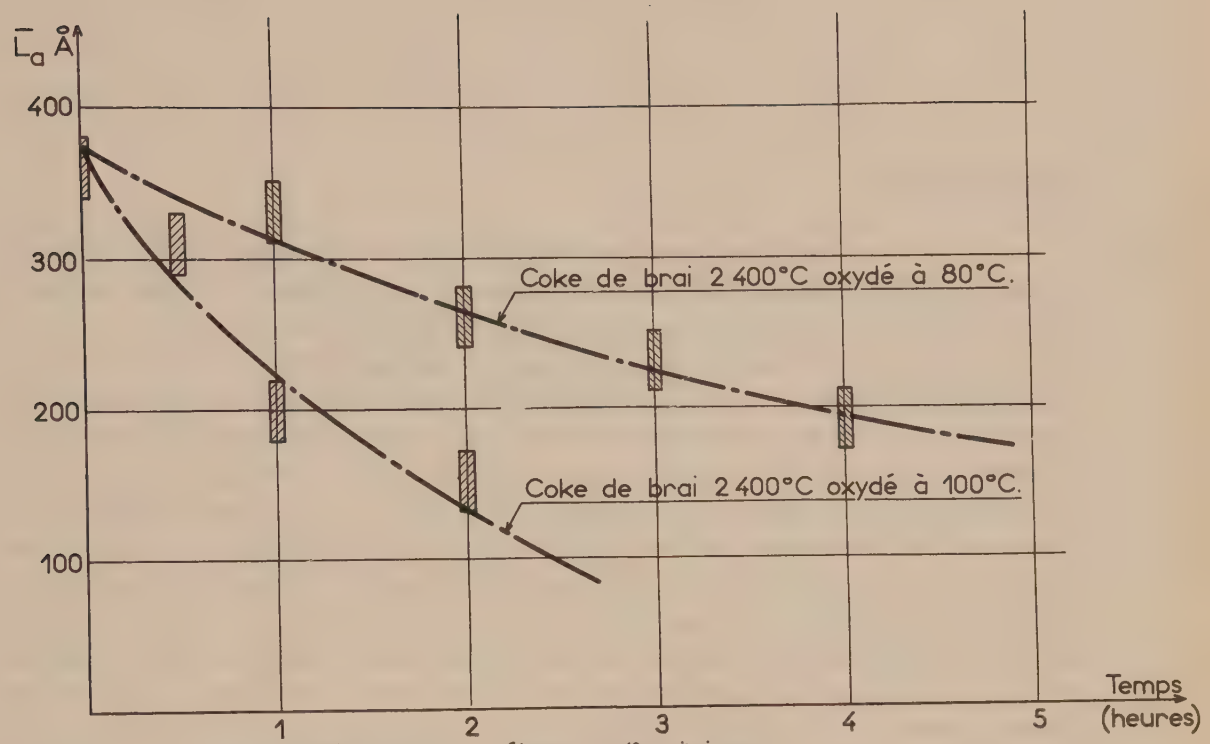


Fig.7_Oxydation par le mélange sulfo-nitrique:
variation de $\bar{L}_a$ au cours de l'attaque.

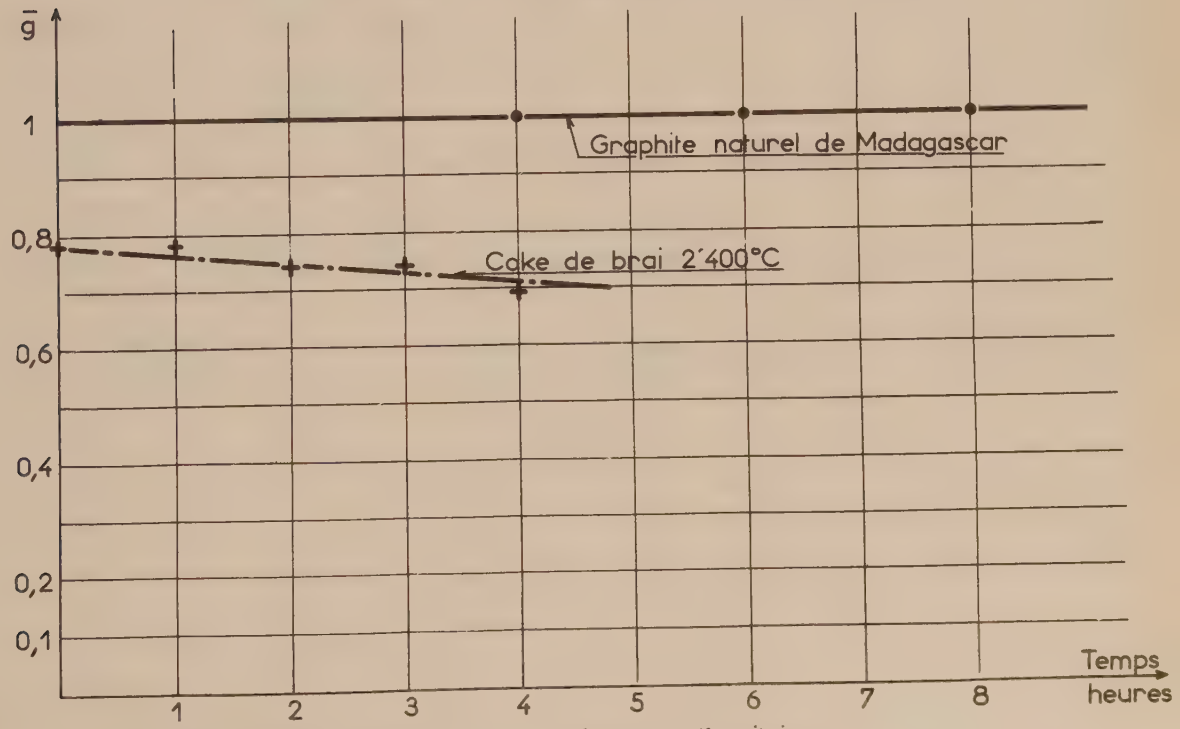


Fig.8_Oxydation à 80°C par le mélange sulfo-nitrique:
Variation de $\bar{g}$ au cours de l'attaque.

CONCLUSION

Si le réactif de Simon permet de mettre en évidence trois types de feuillets dans les substances carbonées, chacun se comportant différemment à l'action du mélange sulfochromique, il n'en est pas de même du réactif que nous avons utilisé. Cette différence de comportement est certainement due au mécanisme fondamentalement différent des deux réactions d'oxydation. Il semble que le réactif de Simon pénètre entre les plans graphitiques pour former avec eux des composés d'insertions qui se dégradent par la suite progressivement, alors que le mélange sulfonitrique attaque de préférence les cristallites par le bord des plans ainsi que le montre la forte diminution de $\overline{L}_a$ et de χ qui n'est pas accompagnée d'une modification notable de la distance entre plans. Dans ce cas, il est donc logique que l'attaque soit d'autant plus rapide que la substance est moins bien organisée; par contre, lors de l'oxydation par le réactif de Simon, la formation de composés d'insertion précède la réaction d'oxydation et l'attaque est d'autant plus rapide que la substance est bien organisée.

BIBLIOGRAPHIE

1.- SIMON L.J. - C. R. Acad. Sci. Paris 1923 - 176 - 1409
1923 - 177 - 122

2.- BALFOUR A.E., BLAYDEN H.E., CARTER A.H. et RILEY H.L. - Journ. Soc. Chim. Ind. 1938 - 57 - 1

3.- PLATZER N. Ann. Chim. 1960 - 5 - 805

4.- M. OBERLIN et J. MERING - Carbon 1964 - vol. 1 - 4 - 471

5.- M. OBERLIN, J. RAPPENEAU et M. YVARS - Carbon 1964 vol 1 - 4 - 481

6.- S. GROMB - Journ. Chim. Phys. 1964 - p. 864

7.- E. POQUET - J. Chim. Phys. 1963 - 27 - 566-585

8.- E. POQUET - R. GAY - ESPAGNO et H. GASPAROUX - C. R. Acad. Sci. 1962 - 2594 - 2596

9.- H. T. PINNICK et P. KIIVE - Magnetic susceptibility of carbons and polycristalline graphite - Phys. Rev. 1956 - 102 - 58

QUATRIEME PARTIE

STRUCTURE ET PROPRIETES DIAMAGNETIQUES D'UN PYROCARBONE DOPE AU BORE

INTRODUCTION

Le carbone pyrolytique ou pyrocarbone est un matériau déjà ancien (1), (2), mais l'étude systématique de ses propriétés est assez récente. Les principaux travaux sont dus à GRISDALE (3), BROWN et WATT (4), (5), (6), DIEFENDORF (7), DUVAL (8), (9), BLUM et PAPPIS (10), (11), GUENTERT et Collaborateurs (12), (13), (14). L'étude des propriétés électroniques a été effectuée par KLEIN (15), (16), (17), UBBELHODE et Collaborateurs (18), (19), FISCHBACH (20), (21) et enfin par PACAULT, POQUET, GROMB et nous-même (22), (23), (24), (25), (26), (27).

L'objet du présent travail est constitué par l'étude du diamagnétisme et de la structure cristallographique d'un pyrocarbone boré déposé à 2100°C, puis retraité thermiquement à des températures échelonnées entre 2100 et 2900°C. Ce travail s'inscrit dans le cadre de deux séries d'études entreprises au laboratoire; la première concerne l'influence du bore sur les propriétés électroniques du graphite (28), la seconde les propriétés électroniques et la structure des pyrocarbones (22), (23), (24), (25), (26), (27).

A la suite des travaux théoriques et expérimentaux de Mc CLURE (29) et D. E. SOULE (30), P. DELHAES et A. MARCHAND (28) ont précisé l'influence du bore en substitution dans le réseau graphitique en étudiant les variations thermiques du diamagnétisme et du coefficient de Hall d'un graphite polycristallin dopé au bore. Les auteurs donnent pour la première fois une confirmation expérimentale des prévisions théoriques de Mc CLURE (29) concernant l'allure des variations thermiques du diamagnétisme et utilisent un modèle simplifié (31) dérivé du modèle de SLONCZWESKI et WEISS (32) pour expliquer leurs résultats expérimentaux. Quelques autres travaux sur les carbones borés ont déjà été publiés. Il faut citer en particulier le travail d'ALBERT et PARISOT (33) qui furent les premiers à se préoccuper de l'influence du bore sur la résistivité et la conductibilité thermique des carbones; enfin KLEIN (34) (35) (36) a présenté un certain nombre de mémoires concernant les propriétés électroniques des carbones, graphites ou pyrocarbones dopés au bore.

Le pyrocarbone boré ou non boré se présente sous la forme de plaques planes, compactes et rigides à texture en feuillet. Nos études précédentes (23), (24), menées parallèlement à celles de FISCHBACH (20) (21) et de GUENTERT et CVIKEVITCH (13) ont montré

qu'il se prête parfaitement bien à des mesures d'anisotropie magnétique.

Echantillons

Provenance :

Le pyrocarbone utilisé dans cette étude a été fourni par la Société "LE CARBONE LORRAINE"; il contient environ 2.10^{-3} atomes de bore par atome de carbone et est préparé par décomposition thermique de mélanges méthane-composés borés volatils sur un support graphitique plan porté à 2100° ± 50°C . Le bore est donc mêlé au carbone au moment du dépôt et le mode de préparation diffère notablement de celui utilisé par SOULE et DELHAES qui utilisent la diffusion thermique du bore dans le réseau cristallin déjà édifié.

Préparation et traitement thermique :

Les mesures magnétiques et cristallographiques nécessitant des échantillons différents, nous avons découpé dans la plaque initiale des plaquettes de deux types :

1°- Plaquettes de dimensions 10 x 5 x 0,8 mm (mesure de $\chi_{//}$ et $\chi_{\perp} - \chi_{//}$)

2°- Plaquettes de dimensions 10 x 10 x 2 mm (mesure de $\overline{g}$ et $\overline{L}_a$).

Tous les échantillons ont été soigneusement nettoyés à l'acide chlorhydrique concentré et bouillant et lavés ensuite longuement à l'eau distillée.

La définition des échantillons dont on mesure les propriétés est fondamentale. Une plaque de dimensions 5 x 10 x 5 mm prélevée dans le morceau de pyrocarbone a été clivée en cinq plaquettes appelées $p_1 \ldots\ldots p_5$; p_1 étant située contre la face de dépôt. L'anisotropie magnétique $\chi_{\perp} - \chi_{//}$ et le degré de graphitation $\overline{g}$ (1) de chaque plaquette ont été mesurés. On trouve :

(1) Voir "les Carbones" Chapitre IV - Masson Ed. 1965.

	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5
$\overline{g}$	0,75	0,66	0,54	0,34	0,27
$\chi_\perp - \chi_{//}$	1,96	1,97	1,96	1,95	1,96

Un traitement thermique à 2375°C suffit pour faire disparaître l'hétérogénéité structurale des plaquettes. Celle-ci est due à l'existence d'un gradient thermique perpendiculaire au plan de dépôt au cours de la formation du morceau de pyrocarbone et au fait que les temps de séjour sont d'autant plus longs que la plaquette est plus voisine de la face de dépôt, le degré d'organisation augmentant avec le temps de traitement comme l'a montré FISCHBACH (37), (38). Les valeurs de $\overline{g}$ permettent d'évaluer le gradient thermique à environ 50° mm^{-1}. La constante de $\chi_\perp - \chi_{//}$, corrélative de la variation de $\overline{g}$, s'explique en observant la Fig. 1 donnant en fonction de la température de traitement HTT (durée de traitement D = 3 h) les valeurs de $\overline{g}$ et de $\chi_\perp - \chi_{//}$ d'un pyrocarbone non boré; en effet vers 2700°C $\chi_\perp - \chi_{//}$ présente un large minimum alors que d_{002} (distance entre plans graphitiques) diminue ou encore que $\overline{g}$ augmente. Cette température du minimum doit être de 2200°C environ pour un pyrocarbone boré. On pressent ce qui sera d'ailleurs précisé Fig. 6.

Compte tenu de ce qui précède, des échantillons homogènes de dimensions 5 x 10 x 0,8 mm et 10 x 10 x 2 mm ont été traités pendant 3 heures dans un four à résistance de graphite (39) et sous atmosphère d'argon à HTT 2270, 2375, 2480, 2585, 2690, 2795 et 2900°C. Le contrôle de la température s'effectue à l'aide d'un pyromètre à disposition de filament et cette température est maintenue constante à $\pm$ 5° près à l'aide d'un système de régulation par photocellules. La température lue au pyromètre doit être corrigée de façon à tenir compte du coefficient de transmission de la glace de visée du four et du pouvoir émissif du tube de graphite (40).

Le taux de bore a été dosé (1) dans chaque échantillon et les variations sont de l'ordre des erreurs d'expérience. Chaque

(1) *Nous remercions Monsieur TOMBREL de la Société "Le Carbone Lorraine" qui a bien voulu se charger de ces dosages.*

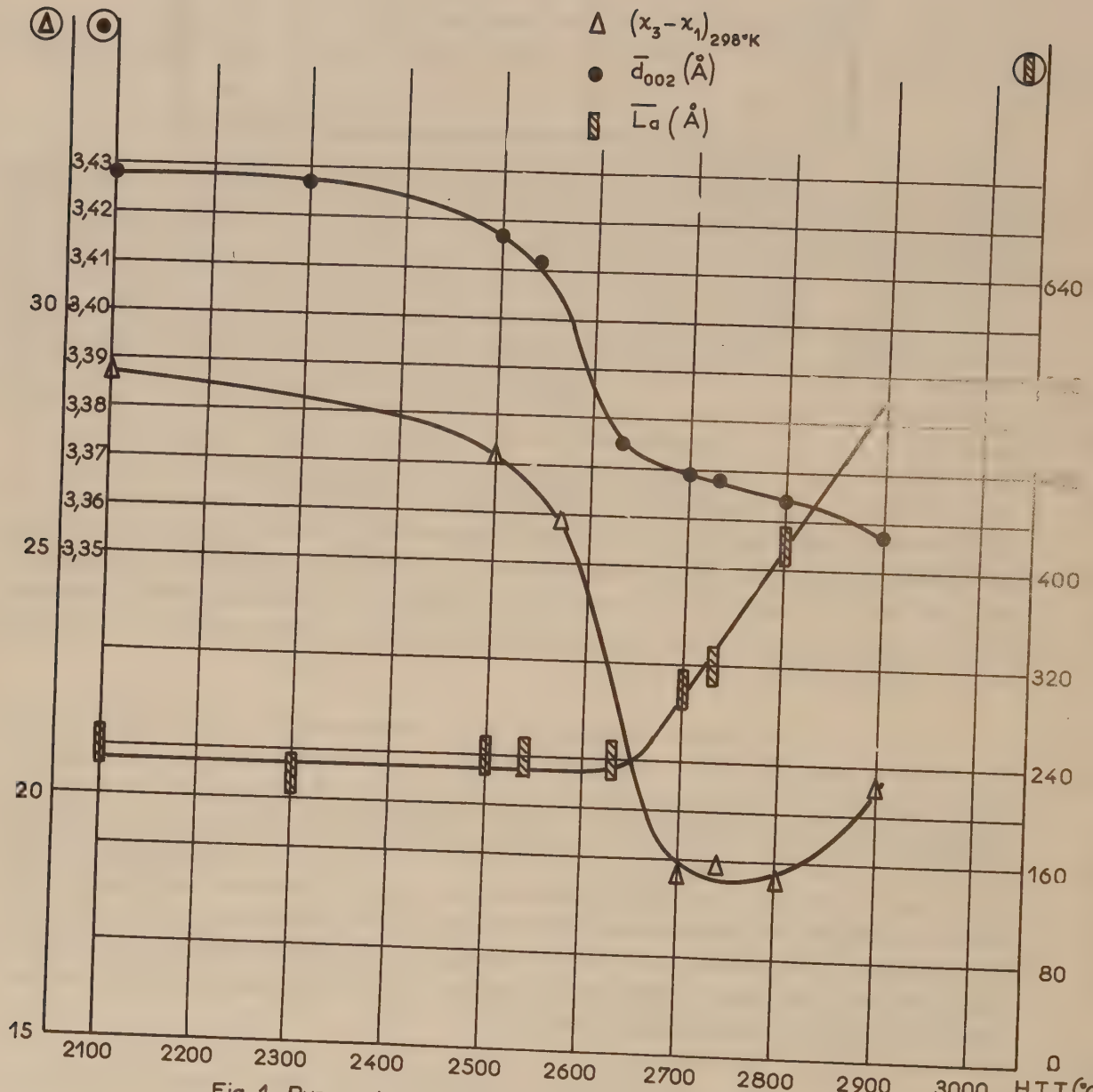


Fig. 1_Pyrocarbone déposé à 2100°C.
Variation de $(x_3 - x_1)_{298°K}$, $\overline{d}_{002}$ et $\overline{L_a}$ en fonction de la température de traitement.

échantillon contient de 0,15 à 0,17 % de bore soit $\frac{B}{C} = 1,6.10^{-3}$.

Malheureusement aucun dosage n'est assez précis pour être relié aux variations des propriétés électroniques. On sait en effet que la susceptibilité magnétique d'un monocristal de graphite passe de $-0,65$ à $-7,4.10^{-6}$ pour des rapports Bore sur Carbone variant de 3.10^{-3} à 10^{-4}. On est donc réduit à apprécier le taux de bore par la modification des propriétés électroniques dont il est cause. On ignore la répartition du bore dans le réseau graphitique et si les traitements thermiques successifs ne la modifient pas. Du bore substitué peut en effet réagir avec le carbone pour donner du carbure de bore; des atomes de bore substitués peuvent éventuellement se ségréger. Par ailleurs, dans un même morceau de pyrocarbone boré, des plaques découpées au voisinage les unes des autres ont des propriétés différentes, ce qui implique une microhétérogénéité de la distribution du bore.

Ces remarques préliminaires doivent retenir l'attention au moment où on donne une interprétation et surtout lorsqu'on essaye de relier des propriétés mesurées sur des échantillons différents.

I - ETUDE MAGNETIQUE.

A/ Définition des grandeurs magnétiques utilisées.

De chaque échantillon nous avons mesuré la susceptibilité magnétique dans une direction parallèle au plan de dépôt $\chi_{//}$, et la différence $(\chi_{\perp} - \chi_{//})$ des susceptibilités dans les directions normale et parallèle au plan de dépôt.

Un cristallite sera constitué par un ensemble de plans graphitiques parallèles; les susceptibilités de ce cristallite sont accessibles, comme nous allons le démontrer, par l'intermédiaire des grandeurs $\chi_{//}$ et $\chi_{\perp} - \chi_{//}$ mesurées sur la plaquette.

Soit le référentiel OXYZ lié à un cristallite tel que OZ soit perpendiculaire aux plans graphitiques. OZ est un axe magnétique principal car chaque plan graphitique possède un axe OZ de symétrie sénaire. Le tenseur des susceptibilités dans le référentiel OXYZ est donc diagonal.

$$\chi_{XX} = \chi_{YY} \neq \chi_{ZZ}$$

$$\chi_{XY} = \chi_{ZX} = \chi_{YZ} = 0$$

On pose $\chi_{XX} = \chi_1$ et $\chi_{ZZ} = \chi_3$

Si oxyz est le référentiel lié à la plaquette de pyrocarbone tel que oz soit perpendiculaire au plan de la plaquette, les référentiels XYZ et xyz sont liés par les cosinus directeurs α_{ii} , α_{ij} ....

	x	y	z
X	α_{11}	α_{12}	α_{13}
Y	α_{21}	α_{22}	α_{23}
Z	α_{31}	α_{32}	α_{33}

Les susceptibilités du cristallite dans le référentiel xyz ont en fonction de χ_1 et χ_3 les expressions suivantes :

$$(1)\quad \left\{ \begin{array}{l} \chi_{xx} = (\alpha_{11}^2 + \alpha_{21}^2)\,\chi_1 + \alpha_{21}^2\,\chi_3 \\ \chi_{yy} = (\alpha_{12}^2 \quad \alpha_{22}^2)\,\chi_1 + \alpha_{32}^2\,\chi_3 \\ \chi_{zz} = (\alpha_{13}^2 \quad \alpha_{23}^2)\,\chi_1 + \alpha_{33}^2\,\chi_3 \\ \chi_{xy} = (\alpha_{11}\alpha_{12} + \alpha_{21}\alpha_{22})\,\chi_1 + \alpha_{31}\alpha_{32}\chi_3 \\ \chi_{yz} = (\alpha_{12}\alpha_{13} + \alpha_{22}\alpha_{23})\,\chi_1 + \alpha_{32}\alpha_{33}\chi_3 \\ \chi_{zx} = (\alpha_{11}\alpha_{13} + \alpha_{21}\alpha_{23})\,\chi_1 + \alpha_{31}\alpha_{33}\chi_3 \end{array} \right.$$

Soit encore

$$(2)\quad \begin{cases} \chi_{xx} = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\,\alpha_{31}^2 \\ \chi_{yy} = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\,\alpha_{32}^2 \\ \chi_{zz} = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\,\alpha_{33}^2 \\ \chi_{xy} = (\chi_3 - \chi_1)\,\alpha_{31}\alpha_{32} \\ \chi_{yz} = (\chi_3 - \chi_1)\,\alpha_{32}\alpha_{33} \\ \chi_{zx} = (\chi_3 - \chi_1)\,\alpha_{31}\alpha_{33} \end{cases}$$

En repérant la position du référentiel xyz par rapport au référentiel XYZ au moyen des angles d'Euber φ, θ et ψ (Fig. 2) on pose :

$$\alpha_{31} = \sin\varphi \sin\theta$$
$$\alpha_{32} = -\cos\varphi \sin\theta$$
$$\alpha_{33} = \cos\theta$$

et les expressions (2) deviennent :

$$(3)\quad \begin{cases} \chi_{xx} = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\sin^2\theta \sin^2\varphi \\ \chi_{yy} = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\sin^2\theta \cos^2\varphi \\ \chi_{zz} = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\cos^2\theta \\ \chi_{xy} = -\frac{1}{2}(\chi_3 - \chi_1)\sin^2\theta \sin 2\varphi \\ \chi_{yz} = -\frac{1}{2}(\chi_3 - \chi_1)\sin 2\theta \cos\varphi \\ \chi_{zx} = -\frac{1}{2}(\chi_3 - \chi_1)\sin 2\theta \sin\varphi \end{cases}$$

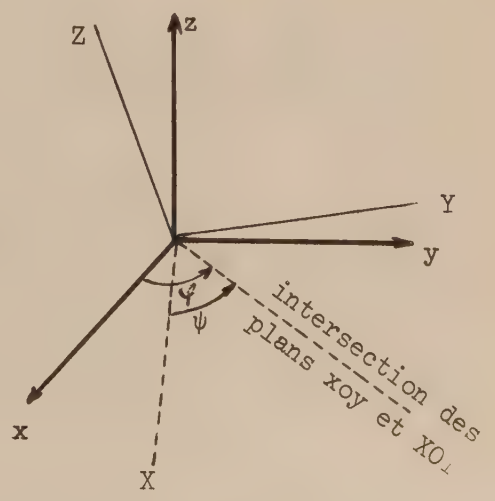


Figure 2

Il est possible de continuer les calculs sans connaître la répartition spatiale exacte des cristallites dans la plaquette pour deux raisons :

1°- L'axe oz est un axe magnétique principal de la plaque; une plaque suspendue dans une induction horizontale de telle sorte que son axe oz soit horizontal s'oriente en effet de façon que l'axe oz soit perpendiculaire à la direction de l'induction quelle que soit la direction de la plaque parallèle à son plan choisie pour la suspension.

2°- Cet axe magnétique oz est un axe de révolution; en effet le pyrocarbone est magnétiquement isotrope dans le plan des plaquettes : la mesure de l'anisotropie ($\chi_{\perp} - \chi_{//}$) pour deux directions de suspension perpendiculaires donne des résultats identiques.

Dans le référentiel oxyz les suceptibilités de l'ensemble de tous les cristallites de la plaque dont l'angle (oz-oZ) est égal à θ sont les moyennes sur φ des susceptibilités (2); l'existence d'un axe de révolution oz impose de plus à l'angle φ de prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et 2π.

On a : $\overline{\sin^2\varphi} = \overline{\cos^2\varphi} = \frac{1}{2}$ et $\overline{\sin 2\varphi} = \overline{\cos\varphi} = \overline{\sin\varphi} = 0$

$$(4)\quad \begin{cases} \overline{\chi}_{xx(\theta)} = \overline{\chi}_{yy(\theta)} = \chi_1 + \frac{1}{2}(\chi_3 - \chi_1)\sin^2\theta \\ \chi_{zz(\theta)} = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\cos^2\theta \\ \chi_{xy(\theta)} = \overline{\chi}_{yz(\theta)} = \overline{\chi}_{zx(\theta)} = 0 \end{cases}$$

L'angle θ peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et $\frac{\pi}{2}$ mais avec une fréquence qui dépend du degré d'orientation de la plaque étudiée. Les susceptibilités de la plaque seront donc par définition les moyennes pondérées sur θ des susceptibilités (4).

$$(5)\quad \begin{cases} \overline{\overline{\chi}_{xx(\theta)}} = \overline{\overline{\chi}_{yy(\theta)}} = \chi_1 + \frac{1}{2}(\chi_3 - \chi_1)\,\overline{\sin^2\theta} \\ \overline{\overline{\chi}_{zz(\theta)}} = \overline{\chi}_1 + (\chi_3 - \chi_1)\,\overline{\cos^2\theta} \end{cases}$$

Or, les termes $\chi_{xx(\theta)}$ et $\chi_{zz(\theta)}$ ne sont autres que $\chi_{//}$ et $\chi_{\perp}$. Nous pouvons donc écrire :

$$(6)\quad \begin{cases} \chi_{\parallel} = \chi_1 + \frac{1}{2}(\chi_3 - \chi_1)\,\overline{\sin^2\theta} \\ \chi_{\perp} = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\,\overline{\cos^2\theta} \end{cases}$$

On vérifie bien que les traces des deux tenseurs sont égales.

$$\chi_{\perp} + 2\,\chi_{\parallel} = \chi_3 + 2\,\chi_1 = 3\,\overline{\chi}$$

$\overline{\chi}$ étant la susceptibilité moyenne de l'échantillon.

Des données expérimentales $\chi_{\parallel}$ et $(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})$ relatives à la plaquette on peut tirer les valeurs de χ_1 et $(\chi_3 - \chi_1)$ relatives aux cristallites ainsi que la grandeur $\overline{\sin^2\theta}$ qui mesure la désorientation des cristallites dans la plaque.

En posant $S = \chi_{\perp} + \chi_{\parallel} = (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) + 2\,\chi_{\parallel}$

et $D = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$

et en utilisant les relations (6) on peut écrire :

$$S = 2\,\chi_1 + D\left(1 + \frac{\overline{\sin^2\theta}}{1 - \frac{3}{2}\,\overline{\sin^2\theta}}\right) \qquad (7)$$

Si la fonction $S = f(D)$ est linéaire il y a invariance thermique simultanée de χ_1 et de $\overline{\sin^2\theta}$. L'ordonnée à l'origine de la droite est $2\chi_1$ et la pente a pour expression :

$$p = 1 + \frac{\overline{\sin^2\theta}}{1 - \frac{3}{2}\,\overline{\sin^2\theta}} \qquad (8)$$

Nous avons construit les courbes $S = 2\,\chi_1 + pD$ pour chaque valeur de HTT dans une zone de température s'étendant de 298°K à 550°K (1).

(1) *Dans cette zone de température nous avons supposé que la variation de $\chi_{\parallel}$ avec la température était linéaire; cette hypothèse est justifiée par le fait que $\chi_{\parallel}$ varie extrêmement peu en fonction de la température (Tableau III).*
Il est inutile de tracer la fonction $S = f(D)$ pour des températures inférieures à 298°K car au-dessous de cette température $\chi_{\parallel}$ et $\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$ sont pratiquement indépendants de la température.

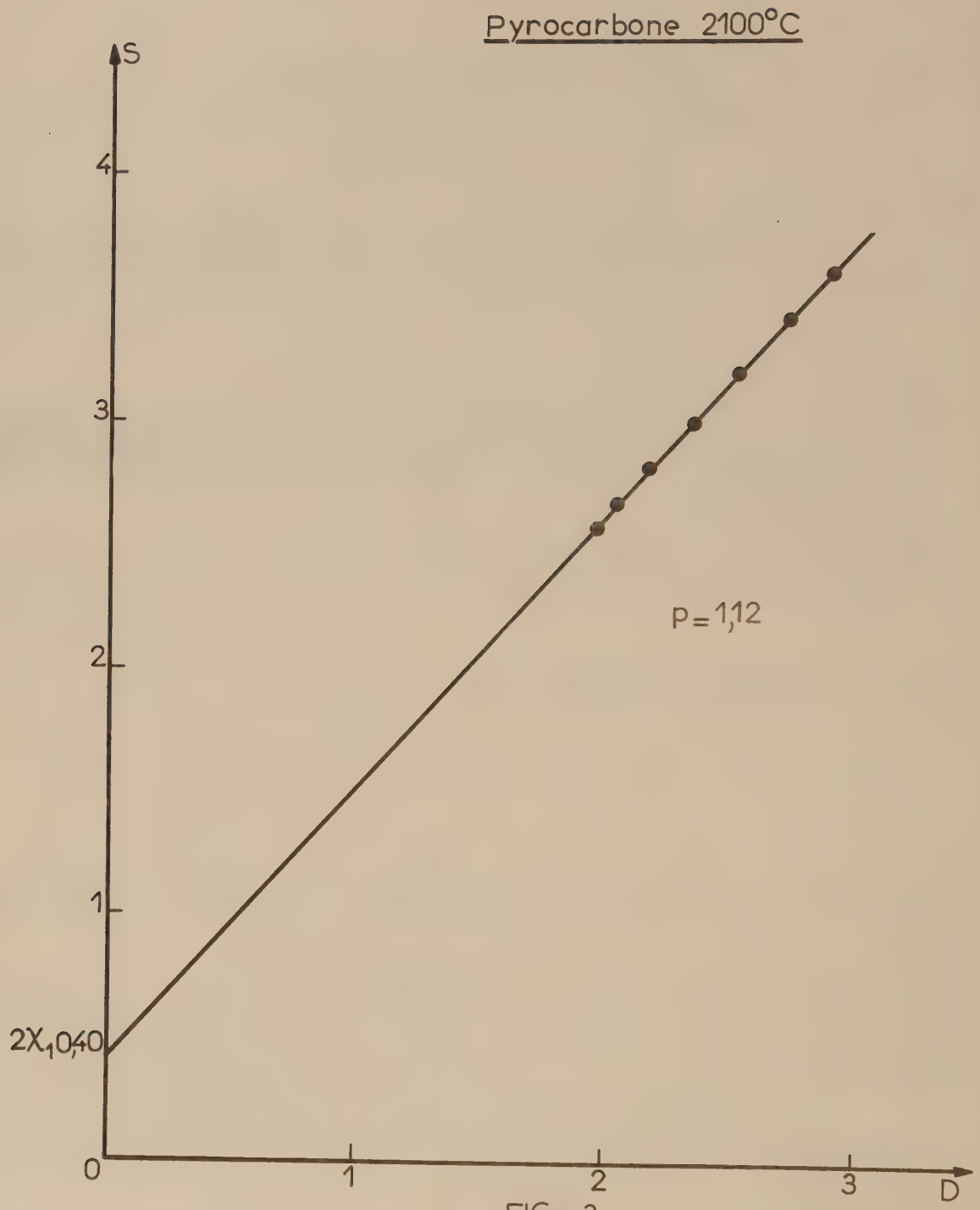


FIG. 3

Variation de $(\chi_{\perp} + \chi_{//})$ en fonction de $(\chi_{\perp} - \chi_{//})$

Dans tous les cas nous avons obtenu une droite avec une très bonne précision; à titre d'exemple nous avons représenté sur la Fig. 3 la droite obtenue dans le cas du pyrocarbone boré non retraité.

Le Tableau I réunit les valeurs de S et de D correspondant aux différentes températures de traitement ainsi que les valeurs de χ_1 et de $\sin^2\theta$ qui s'en déduisent.

Les grandeurs χ_1 et $\overline{\sin^2\theta}$ étant indépendantes de la température on peut écrire :

$$(9) \qquad \begin{cases} (\chi_{//})_T = \chi_1 + \frac{1}{2}(\chi_3 - \chi_1)_T \overline{\sin^2\theta} \\ (\chi_\perp)_T = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\overline{\cos^2\theta} \end{cases}$$

Soit : $$(\chi_\perp - \chi_{//}) = (\chi_3 - \chi_1)_T \left(1 - \frac{3}{2}\overline{\sin^2\theta}\right)$$

$(\chi_3 - \chi_1)_T$ découle donc directement de $(\chi_\perp - \chi_{//})_T$

B/ Techniques de mesure

1/ *Mesure de la susceptibilité* $\chi_{//}$.

Les études ont été effectuées à l'aide d'une thermo - balance magnétique mise au point au laboratoire (41). Basée sur la méthode de Faraday elle se compose d'une spirale de quartz ou de métal à laquelle est suspendue la substance étudiée. Sous l'effet de l'induction magnétique non uniforme, l'échantillon de pyrocarbone est soumis à une force verticale et la variation de longueur de la spirale consécutive à cette force magnétique est enregistrée à l'aide d'un suiveur de déplacements.

Afin d'éviter toute erreur sur $\chi_{//}$ résultant d'une contribution éventuelle de $\chi_\perp$, les plaquettes sont perforées au voisinage de leur bord le plus étroit et suspendues à un fin crochet en verre, ce qui leur laisse la possibilité de tourner avec un frottement négligeable en regard de la force qui les fait pivoter.

Les déterminations de $\chi_{//}$ à température ordinaire faites dans l'air sont relatives; la référence utilisée est une plaquette de chlorure de potassium de mêmes dimensions que celle des échantillons, clivée dans un bloc de chlorure de potassium fondu et ne présentant ni vacuoles ni inclusions. La susceptibilité moyenne de ce chlorure de

TABLEAU I

H.T.T. / T°K	2100° C		2375° C		2480° C		2585° C		2690° C		2795° C		2900° C	
	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D
300	2,57	1,97	5,29	4,47	6,14	5,26	6,04	5,24	7,67	6,85	7,98	7,12	9,42	8,70
340	2,67	2,05	5,48	4,65	6,36	5,47	6,22	5,41	7,91	7,07	8,19	7,32	9,67	8,95
380	2,815	2,18	5,70	4,85	6,58	5,67	6,43	5,61	8,17	7,32	8,40	7,52	9,93	9,20
420	3,00	2,35	5,96	5,10	6,82	5,90	6,68	5,85	8,44	7,57	8,61	7,72	10,18	9,45
460	3,20	2,53	6,22	5,35	7,10	6,17	6,93	6,10	8,73	7,85	8,86	7,95	10,44	9,70
500	3,415	2,73	6,48	5,60	7,38	6,43	7,19	6,35	9,05	8,15	9,08	8,16	10,69	9,95
χ 1	0,20		0,30		0,30		0,32		0,20		0,25		0,23	
$\overline{\sin^2 \theta}$	0,10		0,042		0,045		0,038		0,055		0,046		0,02	

potassium mesurée à l'aide d'une balance de type Weiss (42) est égale à $-0,616.10^{-6}$ u.e.m.CGS. La susceptibilité à température supérieure à la température ambiante est mesurée sous atmosphère d'argon.

La susceptibilité $\chi_{//}$ à température ordinaire des échantillons de pyrocarbone borés est donnée par la formule :

$$\chi_{//} = \frac{d - n}{d_0 - n} \times \frac{m_0}{m} \left(\chi_0 - \frac{K_a}{\rho_0}\right) + \frac{K_a}{\rho}$$

- d : *déviation du suiveur de déplacement lorsque l'échantillon est dans le gradient d'induction maximal.*
- d_0 : *déviation dans les mêmes conditions pour la référence.*
- n : *déviation du suiveur de déplacement due au crochet de support seul, placé dans la position où la déviation est maximale pour l'ensemble échantillon-crochet.*
- m : *masse de l'échantillon.*
- m_0 : *masse de la référence.*
- χ_0 : *susceptibilité spécifique de la référence.*
- K_a : *susceptibilité volumique du milieu ambiant, ici l'air.*
- ρ_0 : *masse volumique de la référence*
- ρ : *masse volumique de l'échantillon*

avec

$$\begin{cases} \chi_0 = -0,516.10^{-6} \text{ u.e.m CGS} \\ K_a = +0,029.10^{-6} \text{ u.e.m.CGS} \\ \rho_0 = 1,984 \text{ g.cm}^3 \\ \rho = 2,2 \text{ g.cm}^{-3} \end{cases}$$

La valeur du rapport $b_T = \frac{\chi_{//}(T)}{\chi_{//}(T_0)}$ est donnée par la formule :

$$b_T = \frac{d_{(T)} - n_{(T)}}{d_0 - n_0}$$

$d_{(T)}$ et $n_{(T)}$ étant respectivement les déviations obtenues pour l'échantillon et le crochet seul lorsque la mesure est effectuée à la température T.

Les résultats (1) de ces mesures sont réunis dans les Tableaux II et III

2/ *Mesure de l'anisotropie* $\chi_\perp - \chi_{//}$

L'appareil de mesure utilisé est basé sur la méthode de KRISHNAN (43), (44), et a été mis au point par E. POQUET (22), (45), (46). A basse température, les mesures sont faites sous atmosphère d'hydrogène et à haute température sous atmosphère d'argon. La température est mesurée à 1 ou 2° près à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel aux basses températures et d'un thermocouple platine-platine Rhodié aux températures supérieures à 298°K.

Le diamètre des fils de suspension en quartz est de 20 µ et leur longueur varie de 30 à 40 cm. Pour les mesures à température ordinaire et à basse température, les plaquettes de pyrocarbone sont collées à une tige de pyrex qui est reliée au fil de quartz de façon que l'axe de la tige passe par leur centre de gravité. A haute température la tige de pyrex est remplacée par une tige en molybdène.

Toutes les mesures sont faites par rapport à l'anisotropie ($\chi_a - \chi_c$) de monocristaux d'orthodiphénylbenzène (46). L'anisotropie ($\chi_\perp - \chi_{//}$) à 293°K est donnée par la relation :

$$(\chi_\perp - \chi_{//})_{293°K} = (\chi_c - \chi_a)_{293°K} \frac{(\alpha - \frac{\pi}{4})/m}{(\alpha_r - \frac{\pi}{4})/m_r}$$

$$(\chi_c - \chi_a)_{293°} = - 0,392.10^{-6} \text{ u.e.m. CGS}$$

α : *angle critique de l'échantillon*

α_r : *angle critique de la référence*

m : *masse de l'échantillon*

m_r : *masse de la référence*

(1) *Les valeurs de susceptibilité magnétique portées dans les différents tableaux sont données au facteur* -10^{-6} *près en unités e.m CGS.*

La précision relative des mesures d'anisotropie, compte tenu des erreurs de suspension possible est de l'ordre du millième. Les résultats de ces mesures sont reportés dans les Tableaux II, III, IV et V.

C/ Résultats

Le Tableau II réunit l'ensemble des résultats obtenus à température ordinaire; anisotropie ($\chi_{\perp} - \chi_{//}$), susceptibilité parallèlement au plan de dépôt ($\chi_{//}$) et enfin susceptibilité moyenne $\bar{\chi}$. Dans le Tableau III nous avons rassemblé les valeurs de $\chi_{//}$ à 298°K et à 500°K. Les variations thermiques des anisotropies ($\chi_{\perp} - \chi_{//}$) sont reportées dans le Tableau IV et celles de ($\chi_3 - \chi_1$) dans le tableau V. Sur la Figure 4 nous avons représenté l'allure des variations thermiques de ($\chi_3 - \chi_1$); on observe que toutes ces courbes présentent un maximum dont l'abscisse $\frac{1}{T_M}$ varie avec HTT. Les valeurs de T_M sont réunies dans le Tableau V.

.../...

TABLEAU II

ECHANTILLON	$\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$ 298° K	$\chi_{\parallel}$ 298° K	$\bar{\chi}$ 298° K
Non retraité	1,96	0,30	0,95
Traité 3 h à 2270°C	2,54	0,40	1,04
Traité 3 h à 2375°C	4,45	0,41	1,89
" " 2480°C	5,24	0,44	2,18
" " 2585°C	5,22	0,40	2,14
" " 2690°C	6,81	0,41	2,68
" " 2795°C	7,12	0,43	2,80
" " 2900°C	8,69	0,36	3,26

TABLEAU III

ECHANTILLON	$(\chi_{\parallel})$ 298°K	$(\chi_{\parallel})$ 500° K
Non retraité	0,30	0,34
2270°C	0,40	0,44
2375°C	0,41	0,44
2480°C	0,44	0,47
2585°C	0,40	0,42
2690°C	0,41	0,55
2795°C	0,43	0,46
2900°C	0,36	0,37

TABLEAU IV

Non retraité		2375°		2480°		2585°		2690°		2795°		2900°	
$\frac{10^3}{T}$	$(\chi_\perp - \chi_{//})$	$\frac{10^3}{T}$	$(\chi_\perp - \chi_{//})$	$\frac{10^3}{T}$	$(\chi_\perp - \chi_{//})$	$\frac{10^3}{T}$	$(\chi_\perp - \chi_{//})$	$\frac{10^3}{T}$	$(\chi_\perp - \chi_{//})$	$\frac{10^3}{T}$	$(\chi_\perp - \chi_{//})$	$\frac{10^3}{T}$	$(\chi_\perp - \chi_{//})$
12,58	1,75	12,90	3,97	12,90	4,68	12,90	4,74	12,90	6,14	12,90	6,50	12,90	7,85
11,25	1,75	5,88	4,10	6,90	4,80	7,73	4,80	6,53	6,29	6,35	6,68	6,25	8,17
6,82	1,78	4,77	4,19	5,46	4,88	4,97	4,96	4,90	6,45	4,96	6,81	4,83	8,35
5,49	1,80	4,06	4,29	4,15	5,10	4,37	5,03	4,15	6,60	3,36	7,12	4,00	8,52
3,37	1,96	3,36	4,45	3,36	5,24	3,36	5,22	3,36	6,81	3,15	7,21	3,34	8,69
3,29	1,96	3,15	4,56	3,15	5,35	3,13	5,31	3,15	6,94	2,98	7,29	3,15	8,80
3,15	2,01	2,99	4,63	2,99	5,44	3,00	5,39	2,98	7,03	2,81	7,39	2 81	9,07
3,05	2,04	2,82	4,73	2,82	5,55	2,82	5,50	2,82	7,19	2,41	7,69	2,40	9,43
2,82	2,12	2,58	4,89	2,56	5,76	2,57	5,67	2,41	7,54	2,19	7,93	2,17	9,70
2,56	2,24	2,20	5,32	2,19	6,16	2,19	6,05	2,19	7,82	1,91	8,31	1,90	10,11
2,20	2,50	1,89	5,82	1,90	6,59	1,91	6,47	1,91	8,34	1,74	8,61	1,73	10,40
1,91	2,83	1,73	6,17	1,71	6,99	1,73	6,79	1,74	8,68	1,52	9,03	1,52	10,82
1,74	3,13	1,50	6,76	1,50	7,46	1 59	7,12	1,52	9,23	1,37	9,36	1,36	11,13
1,61	3,41	1,35	7,17	1,37	7,83	1,44	7,48	1,37	9,64	1,23	9,65	1,21	11,40
1,53	3,40	1,21	7,63	1,22	8,27	1,26	7,97	1,21	10,05	1,09	9,88	1,06	11,53
1 47	3,79	1,09	7,99	1,08	8,60	1,14	8,30	1,09	10,32	0,96	9,97	0,96	11,44
1,27	4,41	0,99	8,23	0,96	8,80	1,05	8,54	0,96	10,50	0,88	9,91	0,87	11,35
1,14	4,89	0,91	8,34	0,89	8,80	0,96	8,69	0,89	10,49	0,81	9,76	0,81	11,05
1,01	5,38	0,86	8,34	0,82	8,72	0,89	8,75	0,81	10,30	0,76	9,54	0,76	10,80
0,93	5,62	0,81	8,28	0,76	8,55	0,84	8,73	0,75	10,04	0,70	9,11	0,69	10,34
0,87	5,78	0,74	8,00	0,69	8,22	0,81	8,70	0,70	9,77	0 65	8,84	0,64	9,83
0,80	5 83	0,69	7,66	0,67	8,00	0,76	8,58	0,67	9,66				
0 72	5,77	0,63	7,15	0,63	7,69	0,73	8,50	0,64	9,43				
0,68	5,76					0,68	8,31						
0,63	5,59					0,65	7,98						
						0,64	7,66						

T A B L E A U V

ECHANTILLON	NON RE-TRAITE	2375°	2480°	2585°	2690°	2795°	2900°
$10^3/T$ \ T_M°K	1250°	1110°	1075°	1088°	1030°	1000°	945°
12,9	2,06	4,24	5,03	5,03	6,68	6,98	8,09
10,0	2,11	4,30	5,07	5,07	6,76	7,05	8,23
8,0	2,12	4,34	5,13	5,14	6,82	7,11	8,33
6,0	2,14	4,38	5,20	5,22	6,90	7,16	8,45
5,0	2,15	4,41	5,27	5,25	6,96	7,28	8,56
4,0	2,18	4,56	5,45	5,34	7,20	7,44	8,76
3,36	2,29	4,75	5,63	5,54	7,41	7,65	8,97
3	2,38	4,93	5,82	5,70	7,62	7,81	9,18
2,5	2,71	5,30	6,20	6,08	8,05	8,18	9,61
2	3,20	5,98	6,87	6,68	8,85	8,78	10,26
1,5	4,20	7,20	8,01	7,74	10,12	9,72	11,16
1,4	4,59	7,47	8,27	8,03	10,47	9,96	11,36
1,3	5,06	7,77	8,54	8,38	10,67	10,20	11,58
1,2	5,53	8,15	8,86	8,64	10,99	10,47	11,75
1,1	6,00	8,54	9,24	8,96	11,21	10,63	11,86
1,0	6,35	8,78	9,40	9,17	11,39	10,74	11,86
0,9	6,71	8,91	9,45	9,28	11,43	10,69	11,70
0,8	6,86	8,83	9,31	9,17	11,26	10,46	11,34
0,7	6,79	8,17	8,86	8,91	10,66	9,77	10,67
0,65	6,71	7,63	8,43	8,46	10,28	9,50	10,10

$(\chi_3 - \chi_1) = f\ (1/T)$

TABLEAU VI

ECHANTILLON	$\overline{d_{002}}$ Å	$\overline{g}$	$\overline{L_a}$ Å
Non retraité	3,417	0,27	250
2270° C	3,401	0,45	260
2375° C	3,380	0,70	280
2480° C	3,376	0,75	300
2585° C	3,371	0,80	360
2690° C	3,369	0,82	360
2795° C	3,364	0,88	600
2900° C	3,358	0,95	700

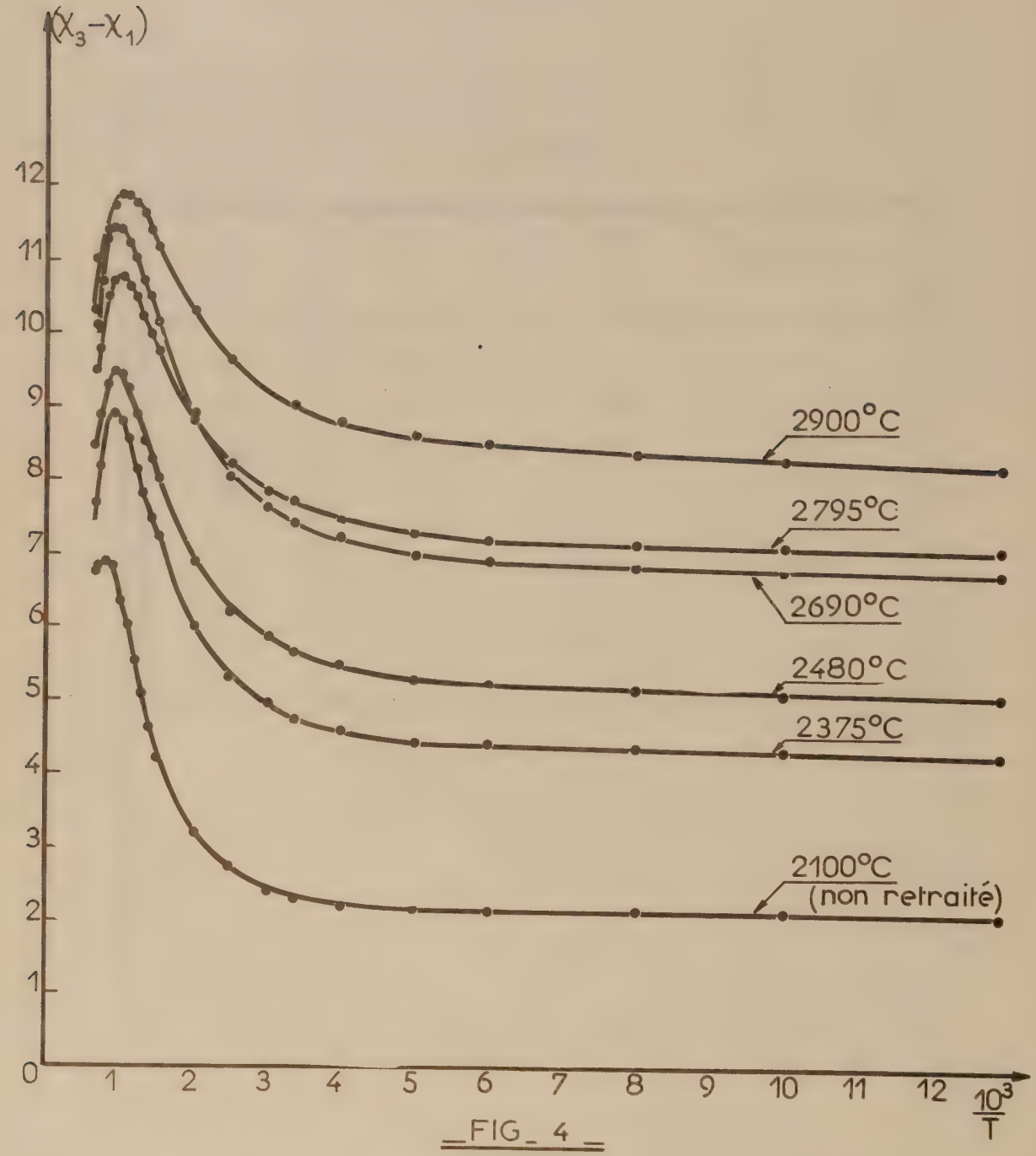


FIG. 4

Variation de x_3-x_1 en fonction de la température.

D/ Remarques

- Il faut noter que la susceptibilité moyenne $\bar{\chi}$ reste toujours faible quelle que soit HTT. Les valeurs ne sont en aucun cas comparables à celles d'un pyrocarbone ordinaire déposé à 2100°C pour lequel $\bar{\chi}$ est compris entre -6 et -10.10^{-6} u.e.m.CGS suivant la température de retraitement (23), (24).

- La susceptibilité χ_1, mesurée dans une direction parallèle aux plans graphitiques est voisine de 0,3; s'il ne faut pas attacher trop de signification aux variations observées en fonction de HTT, ces variations pouvant provenir d'une inhomogénéité de la plaque, il faut toutefois rapprocher cette valeur de la valeur 0,25 trouvée pour des échantillons de pyrocarbone non boré (23); (24).

- L'anisotropie $(\chi_3-\chi_1)$ à température ordinaire, faible pour le pyrocarbone boré non retraité, augmente au fur et à mesure du retraitement thermique; elle reste néanmoins inférieure à celle du graphite ($\chi_3-\chi_1 = -20,7$) même lorsque HTT atteint 2900°C.

- L'allure des variations thermiques de $(\chi_3 - \chi_1)$ est tout à fait particulière. On avait observé jusqu'alors une augmentation régulière de l'anisotropie avec l'inverse de la température de mesure, qu'il s'agisse du graphite, du pyrocarbone ou de carbones prégraphitiques de HTT supérieure à 1600°C.

Dans le cas du pyrocarbone boré étudié, les courbes de variation thermique présentent un maximum très net à haute température et la valeur T_M de la température correspondant à ce maximum diminue lorsque HTT augmente.

- Les valeurs de $\sin^2\theta$ donnent une information globale sur le degré d'orientation préférentielle des cristallites dans les échantillons. Avant retraitement son ordre de grandeur est voisin de celui d'un pyrocarbone non boré retraité à 2700°C. La valeur de $\sin^2\theta$ diminue lorsque HTT augmente ce qui correspond à une augmentation de degré d'orientation préférentielle au cours du retraitement thermique.

II - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

A/ Définition des paramètres cristallins.

L'évolution de la structure cristalline au cours du traitement thermique a été suivie à l'aide des paramètres $\overline{L}_a$, diamètre moyen du cristallite et $\overline{d}_{002}$, espacement moyen de deux plans graphitiques consécutifs.

B/ Techniques de mesures.

Les diagrammes de diffraction ont été obtenus par réflexion d'un faisceau de R.X sur des plaquettes de dimensions 10 x 10 x 2 mm. L'appareil utilisé est un diffractomètre SECASI muni d'un compteur à scintilliations.

$\overline{L}_a$ a été déduit du profil de la bande)10(par une méthode analogue à celle de Warren et qui est explicitée dans tous ses détails dans la première partie de ce travail.

$\overline{d_{002}}$ est calculée à partir de la position du maximum du pic de diffraction (002).

C/ Résultats.

Les résultats relatifs aux paramètres structuraux sont rassemblés dans le Tableau VI ou en plus de $\overline{L}_a$ et de $\overline{d}_{002}$ nous avons reporté la valeur du degré de graphitation $\overline{g}$ défini par la relation :

$$g = \frac{3,44 - \overline{d_{002}}}{3,44 - 3,354}$$

D/ Remarques.

- La distance d_{002} entre deux plans consécutifs d'un pyrocarbone boré est égale à 3,417 Å ce qui est voisin de la valeur correspondant à la distance entre plans d'un pyrocarbone non boré déposé à la même température; de même à 2000°C, d_{002} est égal à 3,358 Å , c'est-à-dire très voisin de la distance entre plans d'un cristallite de graphite.

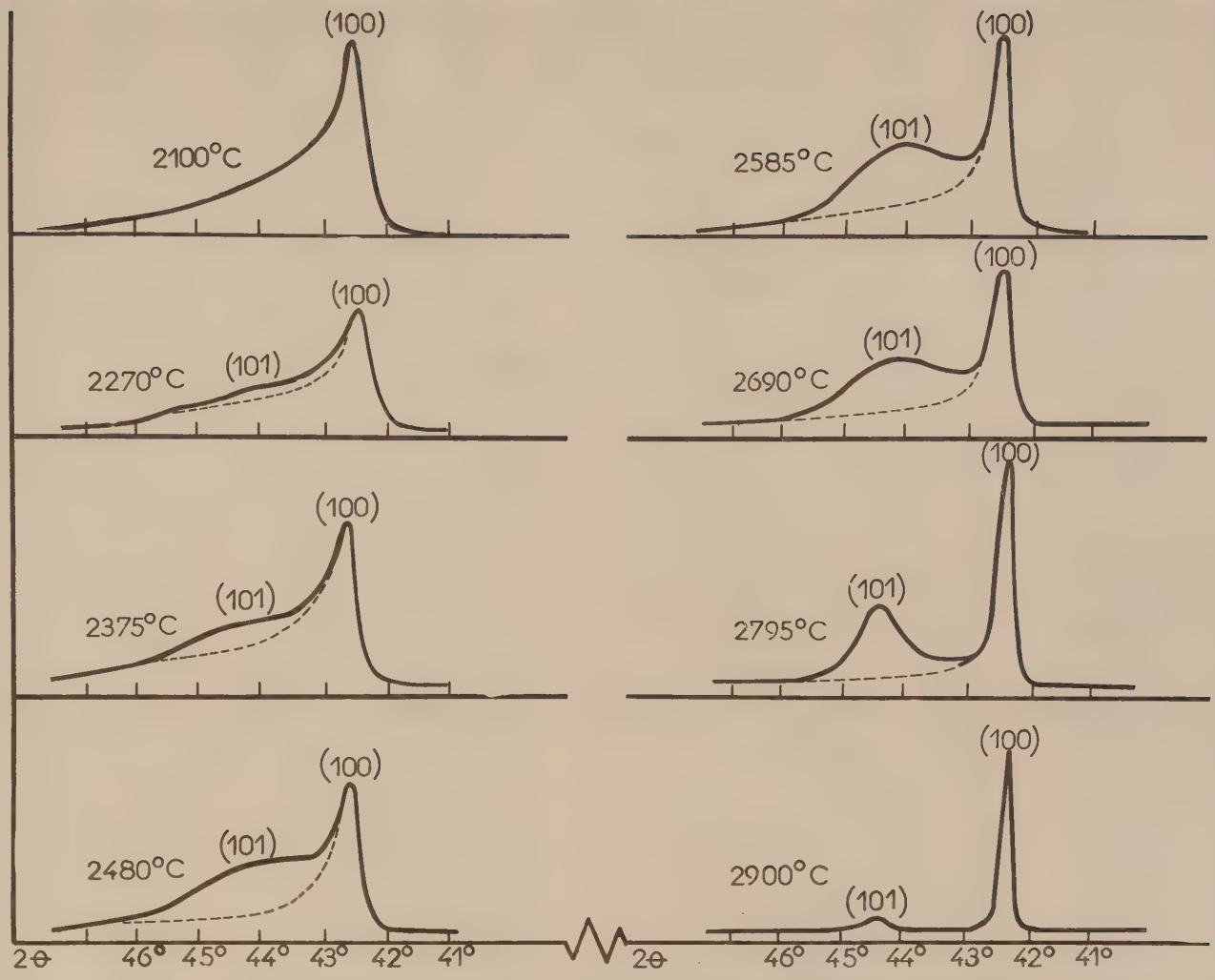


FIG 5 _

Diagramme de diffraction dans la région de la bande (10):
Evolution au cours du traitement thermique.

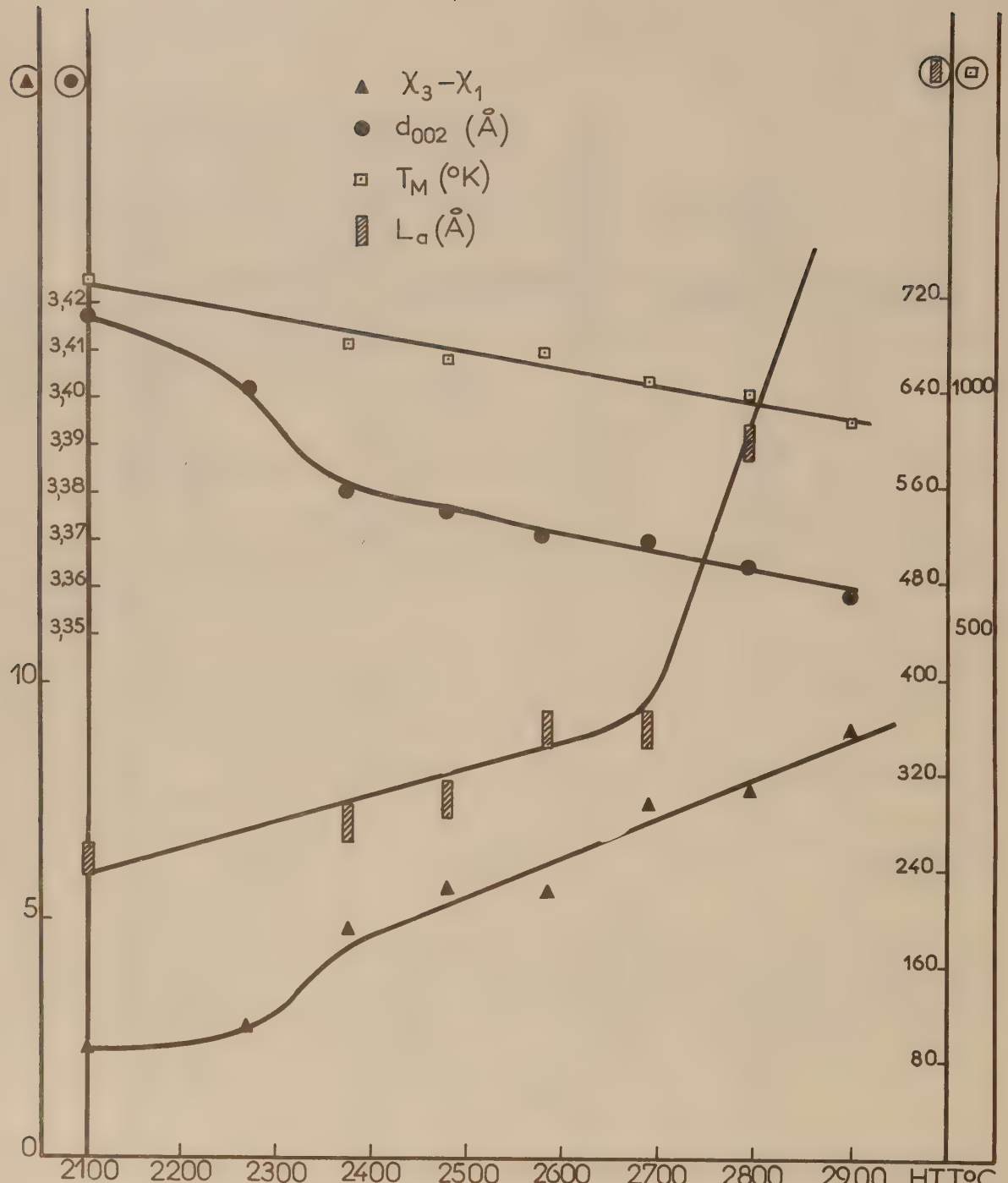


FIG 6 _

Pyrocarbone boré déposé à 2 100° C.

Variations de $X_3 - X_{1\ 298°K}$ / $\overline{d}_{002}$ / T_M / $\overline{L}_a$ en fonction de la température de traitement

- *Le diamètre moyen des plans d'un pyrocarbone boré non retraité est égal à 250 Å. De même que pour le pyrocarbone ordinaire, L_a augmente avec HTT pour atteindre une valeur très élevée à 2900°C.*

- *Il est important de noter que la modulation (101) caractéristique de l'organisation tripériodique du réseau graphitique apparaît au fur et à mesure de l'élévation de HTT et la séparation des pics (100) et (101) est complète à 2900°C (Fig. 5).*

III - INTERPRETATION - DISCUSSION.

La Figure 6 représentant les variations de $\overline{d_{002}}$, $\overline{L}_a$ $(\chi_3 - \chi_1)$ et T_M en fonction de la température de traitement HTT est à comparer à la Fig. 1 relative à un pyrocarbone non boré de même température de dépôt. On constate qu'en présence de bore, l'organisation tripériodique est atteinte à des températures de traitement plus basses qu'en l'absence de bore; cependant la grande augmentation de $\overline{L}_a$ se produit seulement pour HTT = 2700°C comme pour le pyrocarbone non boré, ce qui laisse supposer que l'influence du bore sur l'augmentation du diamètre des cristallites est faible.

L'allure générale de la variation de la susceptibilité diamagnétique est facile à interpréter : la présence du bore abaisse le niveau de Fermi et concurremment la susceptibilité diamagnétique diminue. L'étude d'un monocristal de graphite boré avait déjà conduit SOULE à ce résultat (30). L'analyse fine des résultats est, en revanche, beaucoup plus difficile . Ce pyrocarbone boré n'est en effet ni bipériodique, ni totalement tripériodique de telle sorte que le modèle proposé par MARCHAND (31) est exclu et celui de Mc CLURE (29) n'est qu'imparfaitement applicable.

On remarque cependant que la variation thermique du diamagnétisme vérifie au moins qualitativement les résultats théoriques obtenus par Mc CLURE (Fig. 7). Si la quantité de bore substituée est indépendante de HTT, le niveau de Fermi n'est fonction que de la structure et fondamentalement de $\overline{d_{002}}$; le traitement thermique élève alors le niveau de Fermi et la susceptibilité augmente. Mais il est bien probable comme nous l'avons déjà fait remarquer, que le taux de bore substitué varie avec HTT de telle sorte que pour chaque HTT on dispose d'un échantillon unique dont le niveau de Fermi dépend à la fois de la structure que l'on connaît et du taux de bore que l'on ne peut pas connaître. Dans ces conditions, il est difficile de faire une analyse de l'évolution du diamagnétisme; on ne fait qu'interpréter les résultats pour chaque valeur de HTT. En comparant les variations thermiques du diamagnétisme à celles calculées par Mc CLURE dans le cas du graphite,

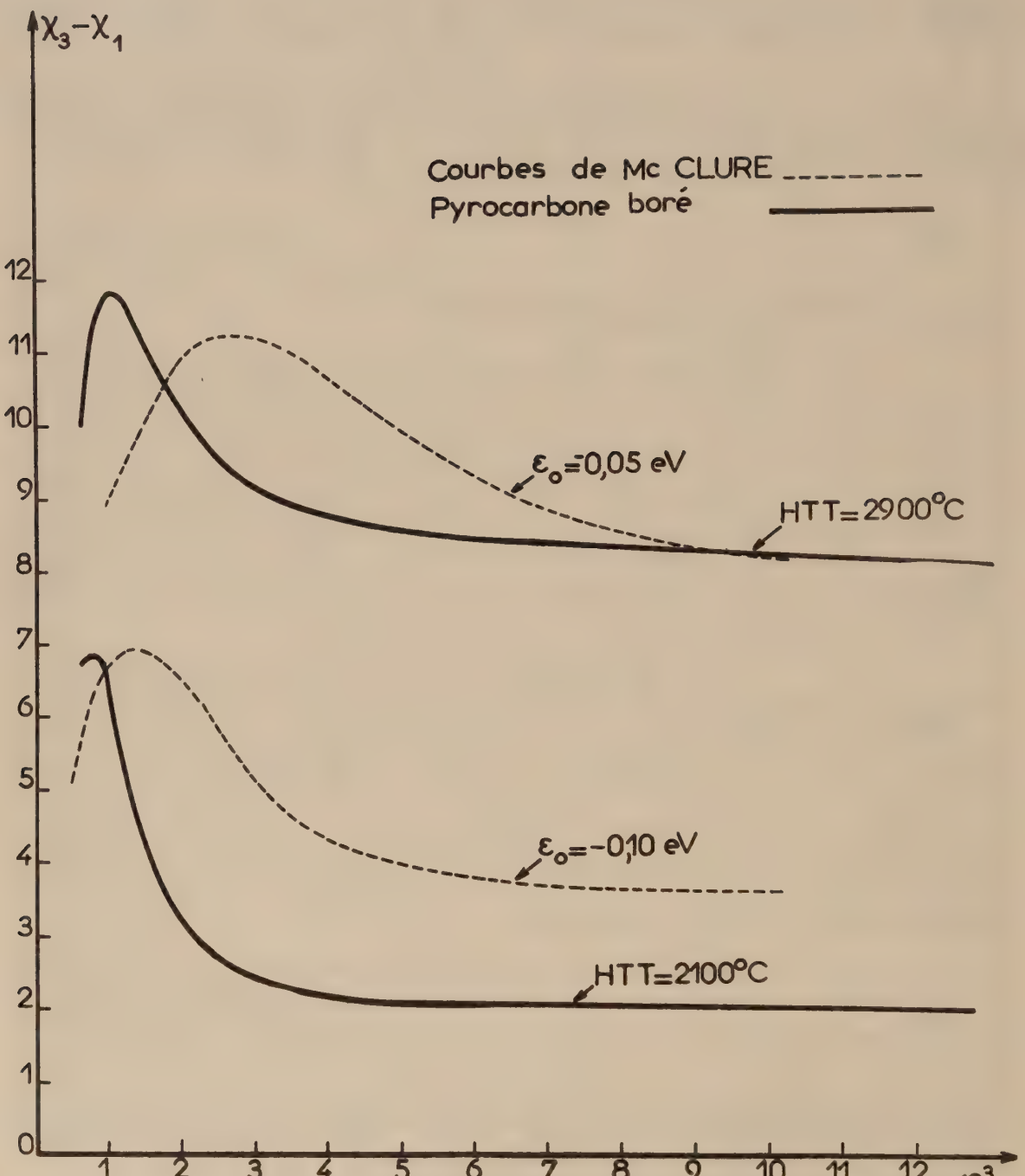


FIG. 7

Comparaison entre les courbes théoriques calculées par Mc Clure et nos courbes expérimentales.

on constate qu'un pyrocarbone HTT 2500°C bien que fort graphité ($\overline{g} = 0,95$) ne se comporte que très sensiblement comme un graphite de niveau de Fermi $\varepsilon_0 = -0,05$ e V. De même un pyrocarbone boré de HTT 2100°C, bien qu'ayant une structure différente de celle du graphite ($\overline{g} = 0,27$) a sa courbe de variation thermique du diamagnétisme qui a même allure que celle d'un graphite de niveau de Fermi $\varepsilon_0 = -0,1$ e V. Les échantillons de HTT intermédiaires correspondent vraisemblablement à des niveaux de Fermi intermédiaires. A ces niveaux de Fermi de -0,05 et -0,10 e V correspondent respectivement $3,7.10^{-4}$ et $6,6.10^{-4}$ trous par atome en excédant sur les électrons (29). On constate que ces valeurs sont nettement inférieures à celles qu'on pourrait calculer à partir du taux de bore en admettant que tous les atomes de bore sont substitués. Il reste à trouver un modèle plus satisfaisant qui fait l'objet de recherches en cours.

CONCLUSION.

En résumé, nous avons confirmé que le bore substitué à des atomes de carbone facilite la graphitation; l'organisation tripériodique est en effet déjà bien établie dès 2300°C comme le montrent les valeurs de $\overline{g}$ et de $\sin^2\theta$. Nous avons montré que χ_1 est indépendant de la température et que sa valeur est très voisine de celle du graphite, soit 0,3. Nous avons également vérifié que l'allure de la variation thermique de l'anisotropie magnétique est correctement prévisible par la théorie de Mc CLURE. Une analyse plus précise de l'évolution du diamagnétisme est pour l'instant exclue du fait de l'impossibilité qu'il y a à connaître l'efficacité du bore introduit dans le réseau graphitique.

B I B L I O G R A P H I E

1.- W.E. LAWYER - U.S. Patent, 1880, 229, 335

2.- L. MEYER - Trans Faraday Soc. 1938; 34, 1056

3.- R.O. GRISDALE, A.C. PFEISTER & W. Von ROOSBROECK - Bull. System. Tech. J. 1951 30, 271

4.- A.R.G. BROWN, A.R. HALL & WATT - Nature 1953, 172, 1145

5.- A.R.G. BROWN, W. WATT, R.W. POWELL & R.P. TYE - British J. Appl. Phys. 1956, 7, 73

6.- A.R.G. BROWN & W. WATT - Industrial Carbon and Graphite Soc. of chem. Ind. 1958, 86, 100

7.- R.J. DIEFFENDORF - J. Chim. Phys. 1960, 57, 815-21

8.- X. DUVAL - J. Chim. Phys. 1950, 47, 339

9.- X. DUVAL - Ann. Chim., 1955, 10, 903

10.- S.L. BLUM & J. PAPPIS - Electronic Progress, 1960, 4, 6, 17-21

11.- J. PAPPIS & S.L. BLUM - J. Am. Ceram. Soc. 1961, 44, 592-7

12.- O.J. GUENTERT & C.T. PREWITT - Bull. Am. Phys. Soc. 1960 5 187

13.- O.J. GUENTERT & S. CVIKEVICH - Acta crystallogr. 1960, 13 1059

14.- O.J. GUENTERT - J. Chem. Phys. 1962, 17, 884

15.- C.A. KLEIN - Tech. Mem. of Taytheon Company, T 341, 1961

16.- C.A. KLEIN, W.D. STRAUB & R.J. DIEFFENDROF - Phys. Rev. 1962 125, 468

17.- C.A. KLEIN & W.D. STRAUB - Phys. Rev. 1961, 123, 1581

18.- L.C. BLACKMAN, G. SAUNDERS & A.R. UBBELHODE - Proc. Roy. Soc. 1961, A 264, 1994

19.- A.R. UBBELHODE - Proc. Conf. Carbon 5th Pennstate, 1962 1

20.- D.B. FISCHBACH - Phys. Rev. 1961, 123, 1613

21.- D.B. FISCHBACH - Tech. Rep. of the Jet Propulsion Laboratory 1961, 32, 165

22.- E. POQUET - Thèse, Bordeaux, 1963

23.- E. POQUET - J. Chim. Phys. 1963, 27 566

24.- E. POQUET, L. ESPAGNO, R. GAY & H. GASPAROUX - C.R. Acad. Sci. 1962, 255, 2594

25.- A. PACAULT & A. POQUET - C.R. 1962 - 255,2106.

26.- S. GROMB - J. Chim. Phys. 1964. p. 864

27.- H. GASPAROUX - Thèse de 3ème Cycle - Bordeaux, 1962

28.- P. DELHAES & A. MARCHAND - C.R. 1964 - 259 123

29.- J. Mc CLURE - Proceedings of 4th Conf on Carbon p. 177 - 1959
- Phys. Rev. 119 (2) 1960 p. 606 613

30.- D.E. SOULE - Proceedings of 5th Conf on Carbon 1 p. 13 - 1961

31.- A. MARCHAND - Carbon 1963 - 1, 75 - 84

32.- J.C. SLONCZEWSKI & P.R. WEISS - Phys. Rev. 1957, 109, 272

33.- ALBERT & PARISOT - Proceedings of the 3rd Conf. on Carbon 467

34.- C.A. KLEIN - J. Appl. Phys. 1962 - 11 3338-57

35.- C.A. KLEIN & M.P. LEPIE - Tech. Memorandum Raytheon Company 6 sept. 1963

36.- C.A. KLEIN - I.B.M. J. Research Develop. Juillet 64

37.- D.B. FISCHBACH - Appl. Phys. Letters 1963 - 3, 168

38.- D.B. FISCHBACH - Symposium on Carbon Tokyo 1964

39.- A. BOY - Thèse de 3ème Cycle Bordeaux 1962

40.- P. LEBEAU - Les hautes températures et leurs utilisations en Chimie Ed. Masson.

41.- A. PACAULT, J. DUCHENE & J. BAUDET - C.R. 1960 250 3641

42.- A. PACAULT, A. VANKERCKHOVEN, J. HOARAU & J. JOUSSOT-DUBIEN - J. Chim. Phys. 1952, 49, 470

43.- K.S. KRISHNAN, B.C. GUHA & S. BANERJEE - Phil. Trans Roy. Soc. 1933, A 231

44.- K.S. KRISHNAN & S. BANERJEE - Phil Trans. Roy. Soc. 1934-35 A 234 - 265

45.- R. POINTEAU & E. POQUET - C.R. 1959 249 546

46.- E. POQUET, A. PACAULT, N. LUMBROSO & J.V. ZANCHETTA - C.R. 1960 250 706

CONCLUSION

Nous avons effectué les calculs théoriques des diagrammes de diffraction fournis par des structures prégraphitiques afin de déterminer les perturbations apportées au diffractogramme du graphite par des défauts de structure tels que des rotations ou des translations de plans ou par une fluctuation des distances entre plans graphitiques. L'analyse des résultats obtenus met en évidence les difficultés auxquelles se heurtent les cristallographes lors de l'étude de substances imparfaitement cristallisées telles que les carbones prégraphitiques; nous avons plus particulièrement insisté sur la signification des paramètres structuraux couramment utilisés dans les mémoires concernant les carbones, et sur les précautions qu'il convient de prendre lors de l'interprétation des diagrammes de diffraction.

La mesure du degré de graphitation $\overline{g}$ nous a fourni un moyen commode de suivre la cinétique de graphitation d'un coke de brai préparé à 1100°C et retraité pendant des durées variables à des températures comprises entre 1100 et 2600°C. Corrélativement à l'étude de la structure cristallographique des échantillons, nous avons suivi l'évolution de la susceptibilité magnétique $\overline{\chi}$ au cours de la transformation. Les résultats obtenus mettent en évidence la complexité du processus cinétique régissant la réaction de graphitation et remettent en question les hypothèses couramment émises jusqu'à ce jour et selon lesquelles la graphitation pourrait s'interpréter par une loi cinétique simple. Les renseignements fournis par la cinétique de graphitation ont été complétés par l'étude de l'oxydation en milieu liquide de différents types de carbones graphitables. Nous avons mis en évidence le mécanisme fondamentalement différent de l'oxydation suivant la nature de l'agent oxydant; si le mélange oxydant est constitué par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium, la vitesse d'oxydation est d'autant plus grande que la substance est bien graphitée alors que l'oxydation par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique est d'autant plus facile que la substance est peu graphitée.

Enfin, l'étude des propriétés magnétiques et structurales d'un pyrocarbone dopé au bore a montré que le bore favorisait la graphitation d'un pyrocarbone et qu'il modifiait considérablement ses

propriétés électroniques en déplaçant la position du niveau de Fermi. Nous avons interprêté les résultats obtenus lors de l'étude de la variation thermique de l'anisotropie magnétique en utilisant les calculs théoriques effectués par Mc CLURE et ayant trait à la variation thermique de la susceptibilité du graphite pour différentes valeurs du niveau de Fermi.

DEUXIEME THESE

LIQUEFACTION DE L'HELIUM
APPLICATION AUX AIMANTS SUPRACONDUCTEURS

Vu et approuvé
Bordeaux, le mars 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences
R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, le mars 1965
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux
J. BABIN

Imprimé en Offset

EDITIONS BERGERET
2, rue Bergeret
BORDEAUX

Imprimé en Octobre

EDITIONS BERGERET
2, rue Bergeret
BORDEAUX